

✓ 309.026

A MAGYAR  
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ  
INTÉZETÉNEK

# *Közleményei*



KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZET

2 **6** ■ SZÁM × BUDAPEST, 1961







Akadémiai Kiadó /Közp.Kémiai Kut.Int./  
Budapest, V., Alkotmány u. 21.  
T.sz.: 1308 - P.sz.: 330 + 12 - O.sz.: 128

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETE KÖZLEMÉNYEI

6. sz.

K é z i r a t

Budapest  
1962







# T A R T A L O M J E G Y Z É K

Oldal

1. Dr. Varsányi Gy., Holly S. és Faragó T.: Brómfluorbenzol izomerek rezgési spektrumai és normálrezgései. I. Parabromfluorbenzol .....	3
2. Dr. Varsányi Gy., Holly S. és Faragó T.: Brómfluorbenzol izomerek rezgési spektrumai és normálrezgései. II. Meta-bromfluorbenzol .....	25
3. Dr. Varsányi Gy., Holly S. és Faragó T.: Brómfluorbenzol izomerek rezgési spektrumai és normálrezgései. III. Orto-bromfluorbenzol .....	53
4. Holly S. és Dr. Varsányi Gy.: Konformációs izoméria lehetősége a prednizolonnál .....	81
5. Lengyel T. és Jász Á.: Összefüggések az elkülönítési tényező és a tömeghatás törvény között biner ioncserés egyensúlyok esetében .....	89
6. Palágyi T.: Fém-elektrolit határfelületeken végbemenő folyamatok vizsgálata izotópcsere útján .....	101
7. Jász Á. és Lengyel T.: Ioncserélő műgyanta alkalmazása többkomponensű radioaktív oldatok szelektív dekontaminálására .....	113
8. Jász Á. és Lengyel T.: Kvaterner (pszeudokvaterner) egyensúlyi paraméterek grafikus meghatározása pszeudobiner adatokból .....	121







A spektroszkópai és anyagszerkezeti osztály közleményei

Osztályvezető: Dr. Varsányi György

A kémiai tudományok doktora

## BRÓMFLUORBENZOL IZOMEREK REZGÉSI SPEKTRUMAI ÉS NORMÁLREZGÉSEI

### I. Para-brómfluorbenzol

Dr. Varsányi György, Holly Sándor és Faragó Teréz

Érkezett: 1961. nov. 13.

### Összefoglalás

A p-brómfluorbenzol ultraibolya gőzspektrumát vizsgáltuk az irodalomban korábban publikált infravörös és Raman-spektrumok tanulmányozása mellett. Ennek segítségével néhány hozzárendelést helyesbítettünk. Megállapítottuk néhány normálrezgés frekvenciája alapján, hogy a brómatom lényegesen kisebb -I effektussal rendelkezik, mint a fluor. Összefüggést állapítottunk meg a "lélegző" rezgés frekvenciamenetére a szubsztituensek számának és helyének függvényében. A C-F vegyértékrezgés nagyrészt a szén és fluoratomra lokalizálódik, a C-Br vegyértékrezgés azonban csatolódik a gyűrű lélegzőrezgésével. Merőleges C-X rezgések frekvenciája meglehetősen állandó, mert a növekedő tömeg mellett a nagyobb +T effektus miatt a kötés erőállandója is nő.

### Bevezetés

Diszubsztituált benzolok normálfrekvenciáival számos kutató foglalkozott, akik közül elsősorban Kohlrauschot és munkatársait [1-6], Lecomteot [7-8], az újabb összefoglaló jellegű munkák közül pedig Garrigou-Lagrange, Lebas és Josien, valamint Katritzky és munkatársai közleményeit [9-12] kell megemlítenem. Ezek a kutatók az azonos helyeken szubsztituált származékoknak azokat a normálfrekvenciáit keresték, melyek a legkülönbözőbb vegyületekben azonos spektrumtartományban maradnak. A szubsztituensek sokfélesége következtében nem foglalkoztak azokkal a normálrezgésekkel, melyek a szubsztituen-  
sekre karakterisztikusak. Vannak azonban olyan rezgések is, melyek ugyan



karakterisztikusak a szubsztituensre, de mégsem függetleníthetők az aromás mag rezgésétől, amelyek tehát átmenetet alkotnak a magrezgések és szubsztituensrezgések között, de mindenesetre nem lehet azokat szűk spektrumtartományba, Lecomte elnevezése alapján "suite"-ekbe sorolni. Ezeknek tanulmányozásában azonban nem maradhatunk meg az azonos helyzetben szubsztituált vegyületnél, hanem valamennyi szubsztitúciós izomer megfelelő normálrezgéseit összefüggésben kell szemlélnünk.

A normálfrekvenciák hozzárendelésében a megfelelő normálrezgésekhez az infravörös- és Raman-aktivitás, a Raman polarizációs viszonyok figyelembevétele mellett nagyobb figyelmet szenteltünk az infravörös gőzspektrum sávkonturjainak és az ultraibolya elektron-vibrációs gőzspektrum sorozatainak és sávintenzitásainak is.

Paradihalogénbenzolok rezgési frekvenciáival ugyancsak több kutató foglalkozott, így az azonos halogénnel szubsztituált származékokkal többek között Dadieu és Kohlrausch [13], Herz és Vogel [5], Freymann [14], Lecomte [15], Richards és Thompson [16], Kempter és Mecke [17], Delsemme [18], Duchesne [19], Ferguson és munkatársai [20], Sponer és Kirby-Smith [21], Cooper [22], továbbá Anno és Matubara [23]. Összefoglaló munkát publikált Stojiljkovic és Whiffen [24-25]. Parahelyzetben vegyesen szubsztituált dihalogénbenzolok rezgési frekvenciáival többek között a már említett Herz és Vogel [5], Kohlrausch és Pongratz [26], Lecomte [7-27], Narasimham és munkatársai [28], Stojiljkovic és Whiffen [25], továbbá a szerző [29] foglalkozott. Jelen és a következő két közleményben az irodalomban található adatok kiegészítéseképpen brómfluorbenzolizomerek elektron-vibrációs spektrumát, meta- és orto-brómfluorbenzol infravörös és Raman-spektrumát és a normálfrekvenciákra, valamint hozzárendeléseikre azokból levonható következtetéseket tárgyaljuk.

### Kísérleti rész

Az ultraibolya gőzspektrumokat Q 13-as Zeiss kvarcspektrográffal fényképeztük Agfa Spektral Extrahart Blau lemezekre, melyeket a fényudvarmentes konturok megóvása érdekében lugos pirokatechin hívóval hívtunk elő. A lemezeket MF 2 mikrofotométerrel értékeltük ki, figyelembe véve a feketedési görbe alakjának változását a hullámhosszal is. Hűthető üvegvüetttakat használtunk, kvarc végablakokkal. Gyengébb sávok kimérése érdekében a hűtőköpenyben meleg vizet cirkuláltattunk,



ugyanakkor a kondenzáció megakadályozására a végablakokat meleg levegővel fújtuk. Az infravörös spektrumokat Zeiss UR 10 spektrofotométerrel vizsgáltuk, a gőzspektrumokat 10 cm-es küvettában. A gőzspektrumokat a legkisebb sebességgel vettük fel, mellyel a spektrális felbontás a spektrum legnagyobb részében  $2\text{ cm}^{-1}$ -nél jobb volt. A Raman-spektrumokat ISzP 51 gyártmányu háromprizmás üvegspektrográffal fényképeztük, az ugyancsak Agfa gyártmányu Rot Rapid lemezeket MF 2 mikrofotométerrel értékeltük ki. Fényforrásnak négy egyenként 500 W-os hanai higanylámpát használtunk, melyeket egy közös fókuszú négy ellipszis másik fókuszában helyeztünk el.

Mivel a parabromfluorbenzol infravörös és Raman-spektrumához Narasimham és munkatársai közleményében [29] igen részletes és megbízható adatok szerepelnek, csak a másik két izomer infravörös és Raman-spektrumát vizsgáltuk részletesen, a parabromfluorbenzol esetében további kísérleti adatokat csak az ultraibolya gőzspektrumából vettünk.

#### Parabromfluorbenzol ultraibolya gőzspektruma

A p-brómfluorbenzol spektruma - mint ahogyan ez várható volt - nagyon hasonlít a p-klórfluorbenzoléhoz [29]. Különbségként mindössze azt lehetne megjegyezni, hogy itt közepes intenzitással 0-1 átmenetben, továbbá néhány kombinációban is, megjelenik egy olyan rezgés,  $509\text{ cm}^{-1}$  hullámszámtolódással gerjesztett elektronállapotban, mely a p-klórfluorbenzol spektrumából hiányzott. A 0-0 sáv frekvenciája  $36212\text{ cm}^{-1}$ . Az ultraibolya spektrumából azonosítható normálfrekvenciák gerjesztett elektronállapotban a következők: 2314, 1223, 1007, 786, 534, 509, 499, 287 és  $248\text{ cm}^{-1}$ .

A két legerősebb széria sávtávolsága 786 és  $1007\text{ cm}^{-1}$ , ezenkívül igen erős sávként jelentkezik az  $1223\text{ cm}^{-1}$  frekvencia is. A folyadék kis tenziója miatt 1-0 átmenetben csak az aránylag kis  $282\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú rezgést tudtuk azonosítani, mely a Raman-spektrumban  $290\text{ cm}^{-1}$ -el és 0,30 depolarizációs faktorról, igen erős éles sávként jelentkezik [28]. A kísérő sávok távolsága a fősávtól 28, 100, 116 és  $254\text{ cm}^{-1}$ . A harmadik kivételével ezek megfeleltethetők a p-klórfluorbenzol ultraibolya spektrumában a 33, 90 és  $250\text{ cm}^{-1}$  sávtávolságoknak [29]. Általános tapasztalat alapján mind a négy valószínűleg merőleges váz vagy C-X rezgéseknek felel meg. Egy, a 0-0 sávtól  $270\text{ cm}^{-1}$ -re levő



sávot két nem teljesen szimmetrikus rezgés 0-1 és 1-0 kombinációjának tulajdonítottunk. Ezt a kísérő sávok sávtávolságainak hozzárendelése alapfrekvenciákhoz megerősítette. Az egyes sávok jellemzése és értelmezése a következő: /1. ábrát lásd a 7. oldalon; 1. táblázatot 8. old./

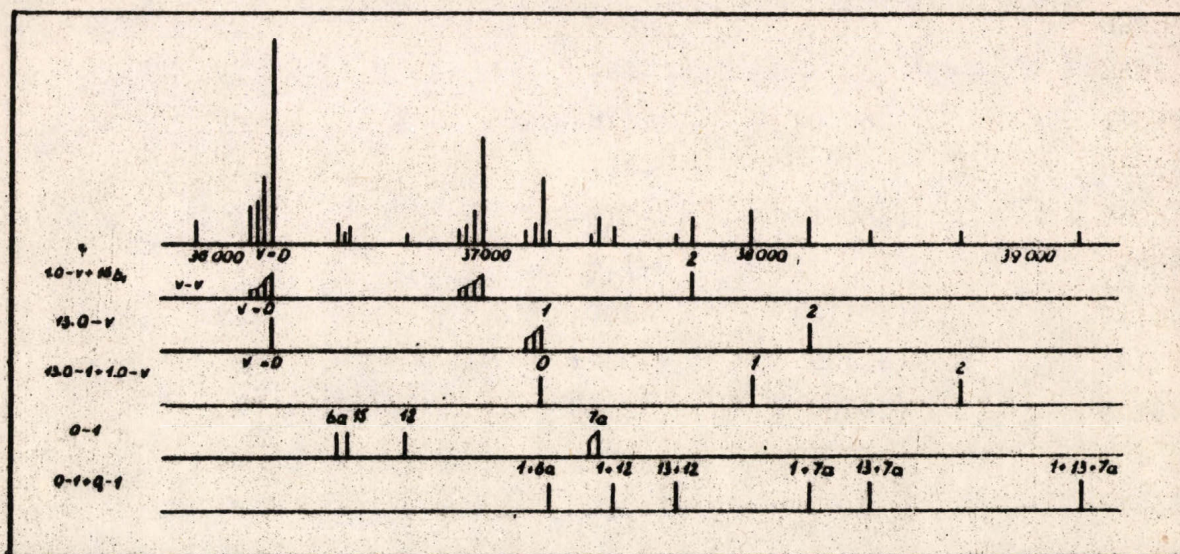
#### A normálfrekvenciák hozzárendelése normálrezgésekhez

A Narasimham és munkatársai [28] által közölt infravörös és Raman-spektrum adatai, kiegészítve a p-klórfluorbenzoléival, kihagyva a gyengébb sávokat ill. vonalakat, a következők: /2. táblázatot lásd 11. oldalon./

A p-brómfluorbenzol infravörös gőzspektrumában az A- és B-sávokat nehéz megkülönböztetni, élesebb különbségek mutatkoznak azonban ezek között a p-klórfluorbenzol spektrumában, amennyiben az A-sávoknak itt jól felismerhető a három maximuma, míg a B-sávokban csak kettő jelentkezik [30]. Az  $a_1$  szimmetriájú rezgések frekvenciáját az A-sávoknál kell keresnünk. A p-klórfluorbenzol infravörös gőzspektrumában kifejezett A-sávot négyet találunk, 1246, 1153, 1096 és 1017  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Az ezeknek megfelelő frekvenciák a p-brómfluorbenzol spektrumában 1231, 1156, 1064 és 1012  $\text{cm}^{-1}$ . Az 1096 és 1064  $\text{cm}^{-1}$ -es frekvenciák a hasonló intenzitás és depolarizációs fok alapján feleltethetők meg egymásnak. A p-brómfluorbenzol ultraibolya gőzspektrumában négy frekvencia fordul elő a legintenzívebb sávokban, ezeknek értékei /gerjesztett állapotban/ 1223, 1007, 786 és 248  $\text{cm}^{-1}$ . Az utolsó 1-0 átmenetben is előfordul, 282  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciával, ennek alapján a 290  $\text{cm}^{-1}$ -es alapfrekvenciával azonosítható. Az első három ultraibolya frekvenciának minden valószínűség szerint megfeleltethetők az 1231, 1064 és 810  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciák. Újábbi mellett kis depolarizációs faktora és nagy Raman-intenzitása szól, továbbá az is, hogy a p-klórfluorbenzol ultraibolya spektrumában a megfelelő rezgés 1-0 átmenetben is megjelent, 815  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciával, mely a Raman-spektrumban ugyancsak igen erős és kis depolarizációs faktoru.

Fontos megjegyezni, hogy a kétféle halogén nem perturbálja a gyűrű elektronrendszerét lényegesen különbözően, aminek az a következménye, hogy tisztán az elektronszimmetria alapján a vegyesen paradiszubsztituált benzolok is a  $V_h$  pszeudoszimmetriával rendelkeznek [31].





1. ábra

A para-brómfluorbenzol skematikus ultraibolya gőzspektruma  
és a spektrum szerkezete



1. táblázat

35704 cm <sup>-1</sup>	?	-508	i.gy.
35845	(35846)	-282-3,28	i.gy.
35876	(35874)	-282-2,28	i.gy.
35901	(35902)	-282-28	k.
35930		-282	k.
35958		-254	gy.
36041	(36040)	-116-2.28	gy.
36055		-157	i.gy.
36068	(36068)	-116-28	gy.
36096		-116	k.
36110	(36112)	-100	gy.
36130	(36128)	-3.28	e.
36155	(36156)	-2.28	e.
36185	(36184)	-28	e.
36212		(-)	e.
36241		?	k.
36277	(36275)	248-157-28	gy.
36306	(36303)	248-157	k.
36339	(36344)	248-116	gy.
36372	(36376)	248-3.28	k.
36399	(36404)	248-2.28	k.
36430	(36432)	248-28	k.
36461	(36460)	248	k.
36482	(36487)	499-224	k.
36499	(36494)	287	k.
36609	(36605)	509-116	i.gy.
36665	(36665)	509-2.28	i.gy.
36691	(36693)	509-28	gy.
36721		509	k.
36769	(36774)	287+499-224	gy.
36786	(36786)	2.287	gy.
36828	(36826)	786-116-2.28	gy.
36853	(36854)	786-116-28	gy.
36881	(36882)	786-116	gy.
36900	36898	786-100	i.gy.
36914	36914	786-3.28	k.
36940	36942	786-2.28	k.



## I. táblázat folytatása

36970 cm <sup>-1</sup>	36970	786-28	e.
36998	36998	786	i.e.
37041	37041	857-28	gy.
37069		857	k.
37097	37091	1007-100-28	i.gy.
37119	37119	1007-100	i.gy.
37139	37135	1007-3.28	k.
37162	37163	1007-2.28	k.
37195	37191	1007-28	k.
37222	37219	1007	e.
37248	37246	786+248	e.
37265	37263	1223-116-2.28	k.
37286	37291	1223-116-28	k.
37286	37285	786+287	k.
37319	37319	1223-116	gy.
37352	37351	1223-3.28	gy.
37378	37379	1223-2.28	gy.
37406	37407	1223-28	k.
37435	37435	1223	e.
37461	37467	1007+248	gy.
37497	37507	786+509	k.
37530	37530	2.786-254	k.
37562	37571	1007+509-157	gy.
37657	37656	2.786-100-28	gy.
37685	37684	2.786-100	k.
37719	37728	1007+509	k.
37754	37756	2.786-28	k.
37784	37784	2.786	e.
37840			gy.
37921	37921	786+1007-3.28	i.gy.
37945	37949	786+1007-2.28	gy.
37979	37977	786+1007-28	gy.
38005	38005	786+1007	e.
38050			
38072	38069	2.1007-157	i.gy.
38072	38071	2.786+287	i.gy.
38110	38110	2.1007-116	i.gy.
38110	38105	786+1223-116	i.gy.



I. táblázat folytatása

38165	38170	2.1007-2.28	gy.
38165	38165	786+1223-2.28	gy.
38192	38198	2.1007-28	gy.
38192	38193	786+1223-28	gy.
38222	38226	2.1007	k.
38222	38221	1223+786	k.
38282	38293	2.786+509	k.
38388	38386	1007+1223-2.28	i.gy.
38419	38414	1007+1223-28	i.gy.
38445	33442	1007+1223	k.
38445	38442	1007+1223	k.
38510	38514	786+1007+509	i.gy.
38540	38542	3.786-28	gy.
38566	38570	3.786	k.
38600	38602	2.1223-2.28	i.gy.
38632	38630	2.1223-28	i.gy.
38658	38658	2.1223	i.gy.
38700	38707	2.1007+509-28	i.gy.
38700	38702	786+509+1223-28	i.gy.
38724	38735	2.1007+509	gy.
38724	38730	786+509+1223	gy.
38793	38791	2.786+1007	k.
39007	39007	2.786+1223	i.gy.
39026		2814	k.
39132	39128	786+1007+1223-100	i.gy.
39234	39228	786+1007+1223	k.
39356	39356	4.786	gy.
39444	39449	2.1007+1223	i.gy.
39444	39444	786+2.1223	i.gy.
39506	38516	2.786+509+1223	gy.
39740	39765	3.786+1223-28	i.gy.
39768	39793	3.786+1223	i.gy.
39768	39793	3.786+1223	i.gy.
40150	40149	2814+1223-100	i.gy.
40250	40249	2814+1223	i.gy.
40305	40302	3.786+509+1223	i.gy.
40366	40363	4.786+1007	i.gy.



2. táblázat

p-klórfluorbenzol			p-brómfluorbenzol		
infravörös		Raman	infravörös		Raman
gáz	folyadék		gáz	folyadék	
		0,8 3184 k			0,6 3188 gy
		0,65 3078 ie		3115 k	
		2972		3076 k	0,7 3077 ie
	1878 k			1883 k	2963 gy
	1592 e	1596 e			1661 gy
	1490 ie	1489 k			dp 1597 k
	1402 k	0,8 1404 gy		1587 e	0,9 1586 e
		0,5 1383 gy		1485 e	0,6 1485 k
	1287 gy	db 1289 k		1468 k	
1270 gy	1266 k	0,6 1266 k		1429 k	
1246 ie A	1233 ie	0,25 1232 e	1231 ie	1400 k	0,8 1400 gy
		0,25 1219 gy		1377 gy	0,5 1377 gy
				1290 k	0,85 1289 k
				1277 gy	0,85 1274 k
				1231 ie	0,5 1228 e
					0,5 1219 gy
				1193 k	
1153 k A	1154 e	0,4 1154 e	1153 e	1156 e	0,55 1155 e
1123 gy		1125 gy		1086 k	0,65 1090 k
1096 e A	1090 ie	0,35 1091 ie	1066 e	1064 e	0,4 1066 ie
	1069 k	1068 gy		1046 gy	0,5 1044 gy
		0,3 1029 k		1012 e	0,55 1013 k
1017 e A	1015 e	0,6 1008 gy			996 gy
		858 gy			
		0,3 839 e			0,3 831 k
830 ie	827 ie		827 ie C	824 ie	
		0,2 815 ie			0,1 810 ie
750 e C	753 e	757 gy			750 gy
		dp 691 k		689 gy	0,8 639 k
	680 k	0,4 680 k			
639 e B	630 e	630 e		624 e	0,9 627 e
			598 e	596	0,15 596 k
	556 gy	dp 556 gy			
498 k C	498 ie	0,8 499 k	496 k C	498 ie	497 k
	444 gy	452 gy			
422 k B	419 e			416 e	416 gy
					374 gy
		0,45 376 ie			
		371 gy			
337 gy B	336 k	0,9 336 ie		323 ie	0,9 323 ie
					0,3 290 ie
		0,8 267 e			0,9 224 e



Ez a tény megnyilvánul az ultraibolya spektrumban olyan értelemben, hogy csak azoknak a rezgéseknek az átmenetei jelennek meg mérhető intenzitással /különösen a p-klórfluorbenzol esetében/, amelyek a  $V_h$  szimmetriaosztályban is teljesen szimmetrikusak volnának [32]. Olyan pedig összesen hat van, melyeknek frekvenciája a p-difluorbenzolban 3084, 1617, 1245, 1142, 859 és 451  $\text{cm}^{-1}$  [20, 33]. Ezek közül az első C-H vegyérték, a második C-C vegyérték-, a harmadik C-F vegyérték, a negyedik C-H deformációs, az ötödik a fluoratomokkal terhelt lélegző, a hatodik pedig ugyancsak fluoratomokkal terhelt C-C deformációs rezgésnek felel meg. A hat rezgés megfelel sorrendben a benzol 2., 8a, 7a, 9a, 1. és 6a rezgéseinek. /2. ábrát lásd 13. oldalon./

### 3. táblázat

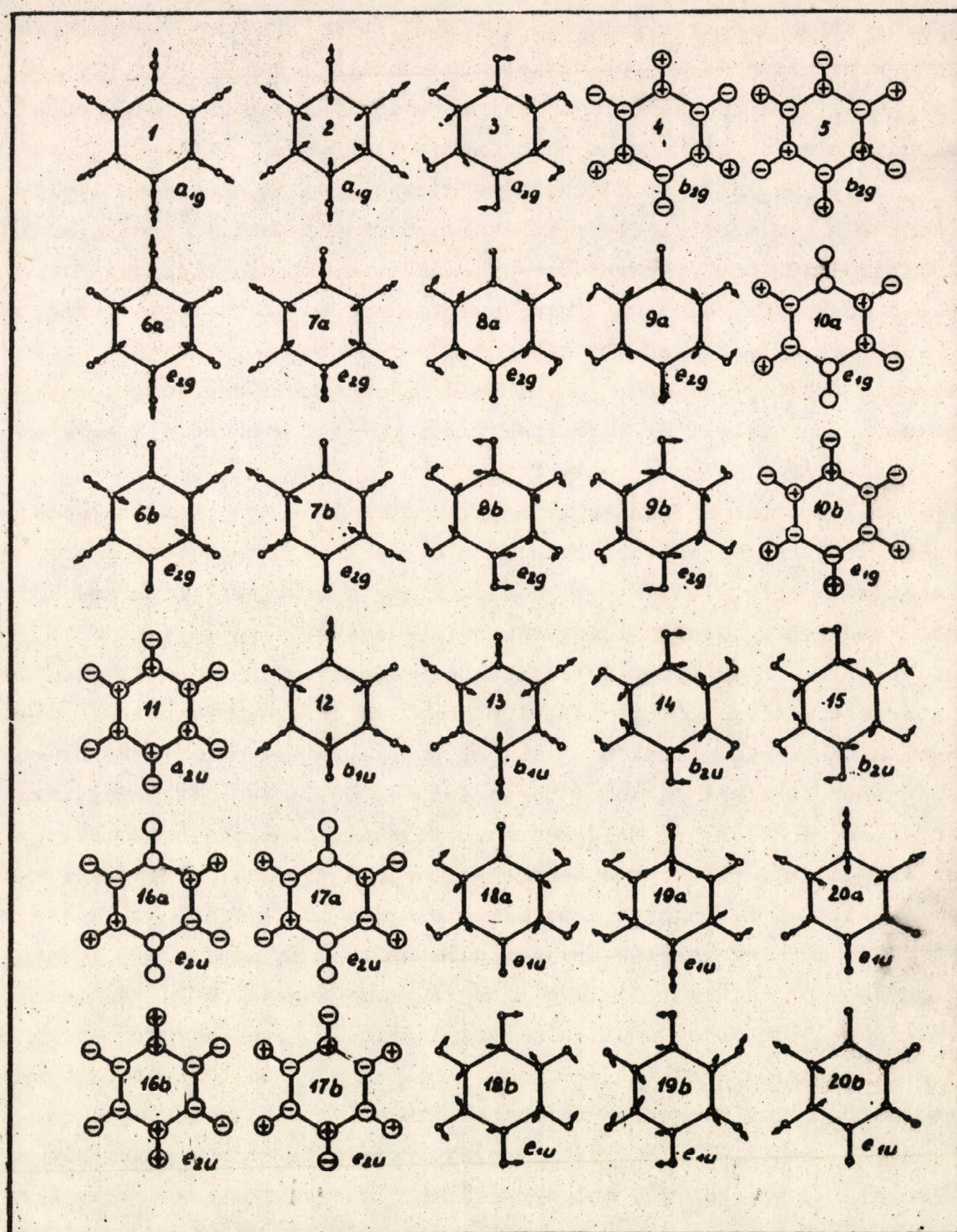
A benzol normálrezgéseinek szimmetriája

a  $C_{2v}$  és  $V_h$  osztályokban

$a_1$	$a_g$	1., 2., 6a, 7a, 8a, 9a
	$b_{2u}$	12., 13., 18a, 19a, 20a
$b_1$	$b_{1g}$	3., 6b, 7b, 8b, 9b
	$b_{3u}$	14., 15., 18b., 19b, 20b
$a_2$	$a_u$	16a, 17a
	$b_{2g}$	10a
$b_2$	$b_{1u}$	11., 16b, 17b
	$b_{3g}$	4., 5., 10b

Ebből nyilvánvalóan következik, hogy az 1231  $\text{cm}^{-1}$ -t szimmetrikus C-X vegyértékrezgéshez, az 1156 vagy 1064  $\text{cm}^{-1}$ -t a C-H síkban deformációs rezgéshez, a 810  $\text{cm}^{-1}$ -t a lélegzőrezgéshez és a 290  $\text{cm}^{-1}$ -t a C-C-C síkban deformációs rezgéshez rendelhetjük. Az 1156 és 1064  $\text{cm}^{-1}$ -nek megfelelő frekvenciák a p-klórfluorbenzol spektrumában 1153 és 1096, a p-jódfluorbenzol spektrumában pedig 1158 és 1050  $\text{cm}^{-1}$  [29]. Összevetve ezt a C-X vegyértékrezgés frekvenciáival a monohalogenbenzolsorban /fluorbenzolban 1220, klórbenzolban 1085, brómbenzolban 1070, jódbenzolban 1060  $\text{cm}^{-1}$ / [34], megállapíthatjuk, hogy a p-brómfluorbenzol 1064  $\text{cm}^{-1}$ -es rezgése a másik halogénre jellemző, így a szubsztitúcióra érzéketlen 1156  $\text{cm}^{-1}$ -t kell a C-H deformációs rezgés frekvenciájának minősíteni. A  $V_h$  pszeudoszimmetria alapján azonban a p-klórfluorbenzol ultra-





2. ábra

A benzol normálrezgései



ibolya spektrumában igen intenzív  $1057\text{ cm}^{-1}$ -t az  $1153\text{ cm}^{-1}$  alapfrekvenciájú C-H deformációs rezgéshez kellene rendelni, tekintettel arra, hogy a másik C-X vegyértékrezgés a  $V_h$  szimmetriaosztályban nem teljesen szimmetrikus. Ennek azonban három dolog mond ellent:

Egyik az, hogy az ultraibolya gőzspektrumban általában tiszta C-H rezgések nem szoktak ilyen intenzív szériákat adni, a másik, hogy a körülbelül  $100\text{ cm}^{-1}$  frekvenciacsökkenés az elektrongerjesztés következtében csak gyűrűrezgések esetében értelmezhető, a harmadik pedig az, hogy a klórfluorbenzol spektrumában 1-0 átmenetben megjelenik az  $1096$  frekvencia, de az  $1153$  nem [29]. A kérdést egyértelműen eldönti a p-brómfluorbenzol ultraibolya gőzspektruma, melyben a megfelelő erős széria sávtávolsága  $1057\text{ cm}^{-1}$  helyett  $1007\text{ cm}^{-1}$ . Ebből ui. nyilvánvaló, hogy alapállapotban a frekvencia nem lehet az  $1150\text{ cm}^{-1}$  körüli érték, mivel az, C-H rezgéshez tartozván, a klór és bróm tömegkülönbségére meglehetősen érzéketlen, míg a klórfluorbenzol  $1096\text{ cm}^{-1}$  frekvenciája monoton csökken a halogén tömegének növekedésével. Ezzel azonban azt is eldöntöttük, hogy a p-klórfluorbenzol és p-brómfluorbenzol ultraibolya gőzspektrumában az  $1057$  ill.  $1007\text{ cm}^{-1}$ -es erős széria nem C-H deformációs rezgéshez, tehát a  $V_h$  osztályban nem a  $g$  szimmetriájú, hanem  $b_{2u}$  tipushoz tartozik /a Joint Commission for Spectroscopy javaslatával ellentétben, a különböző helyeken szubsztituált dihalogénbenzolek egyetemes tárgyalása, valamint a benzol szimmetriájából való lezármaztatása kedvéért, a z-tengelyt a molekula síkjára merőlegesen az y-tengelyt pedig a C-X vegyérték irányba állítottuk/. Ez látszólag ellentmond annak a tapasztalatból levont törvényszerűségnek, mely szerint a két halogén különbözősége ellenére az ultraibolya spektrumban csak azok a frekvenciák adnak erős szériát, melyek a  $V_h$  osztályban is teljesen szimmetrikus rezgéshez tartoznak. Az ellentmondás látszólagos, mert ez a  $V_h$  osztályban  $b_{2u}$  szimmetriájú rezgés az aromás gyűrű olyan rezgésével kapcsolódhatik, melynek szimmetriája közel áll a  $V_h$  osztályban a  $g$  szimmetriájú rezgésekéhez [6,9]. Az  $1096$  ill.  $1064\text{ cm}^{-1}$  frekvenciák elég kézzelfoghatóan lezármaztathatók a p-diklórbenzol  $1106$  ill. a p-dibrómbenzol  $1066\text{ cm}^{-1}$ -es azonos fázisu C-X vegyértékrezgéséből, melyekről megállapítható, hogy a gyűrű lélegző rezgésével kapcsolódnak [23]. \*

#### Lábjegyzet:

\* Para és ortohelyzetű /1.a későbbi közleményeket/ szubsztitúció esetén a lélegzőrezgés két különböző formában jelenik meg, aszerint, amint



Ez világos magyarázatot ad a széria erősségére a p-klórfluor- és p-brómfluorbenzol ultraibolya spektrumában is. Eszerint p-brómfluorbenzol  $1064\text{ cm}^{-1}$ -es  $b_{2u}$  pszeudoszimmetriájú rezgése az aromás gyűrűt illetően éppenszármazékosan szimmetrikus, mint az  $a_g$  pszeudoszimmetriájú  $1231\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú ugyancsak C-X vegyértékrezgés. A különbség az, hogy előbbi inkább C-Br, utóbbi C-F rezgésmód. Mivel a nehezebb bróm vegyértékrezgése inkább kapcsolódik a gyűrű lélegző mozgásával, előbbi rezgéshez az ultraibolya spektrumban erősebb széria tartozik.

Az  $1096$  és  $1017\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú, a p-klórfluorbenzol spektrumában A-konturu sávoknak a p-brómfluorbenzol spektrumában megfelelő  $1064$  és  $1012\text{ cm}^{-1}$  frekvenciák pszeudoszimmetriája ezek szerint  $b_{2u}$ . Az első, mint ahogy ez már a fentiekben tisztázódott, C-X vegyértékrezgés, a másik pedig, a p-difluorbenzol spektrumának analógiája alapján, C-H síkban deformációs rezgés. A hat  $a_g$  és az öt  $b_{2u}$  pszeudoszimmetriájú rezgés közül az  $a_g$  szimmetriájú rezgésekhez sorolhatjuk az egyik  $3000$ -es frekvenciát, az  $1597\text{ cm}^{-1}$ -es Raman-vonalat, továbbá az előbbieket alapján az  $1231$  és  $1155\text{ cm}^{-1}$ -es infravörös sávokat és ugyanott megjelenő Raman-vonalakat, valamint a  $810$  és  $290\text{ cm}^{-1}$ -es igen erős polarizált Raman-vonalakat. A  $b_{2u}$  pszeudoszimmetriában egy C-H vegyérték-, egy C-C vegyérték-, egy C-X vegyérték-, egy C-H deformációs és egy C-C deformációs rezgésnek kell megjelenennie. Kettőt már találtunk, a harmadik a  $3000$ -es tartományban keresendő, a negyediknek és ötödiknek megfelelő rezgések frekvenciája a p-difluorbenzolban  $1225$  és  $740\text{ cm}^{-1}$  [20,33,35]. Az első a benzol 19a normálrezgésének felel meg /Wilson számozását használva/. Ez a 19b és 14. normálrezgések deriváltjaival együtt a legkülönbözőbb p-diszubsztitált benzolszármazékokban  $1400$  és  $1500\text{ cm}^{-1}$  között jelenik meg [9] - kivéve a p-difluorbenzolt, melyben a fluoratómok erős -I hatása miatt lényegesen kisebb frekvenciájú [33,35]. Ve-

---

a halogének együtt rezegnek a közvetlenül kapcsolt szénnel, vagy azal ellenkező fázisban. Előbbi frekvenciája mindig kisebb. Ha a halogén aránylag könnyű /fluor/, a lélegzőrezgés jelleg az első esetben domborodik ki, a második pedig nagyjából C-X jellegű. Ennek megfelelően a p-difluorbenzol ultraibolya spektrumában a kisebbik frekvencia adja a legerősebb szériát [23]. Ha viszont a halogén nehezebb /klór, bróm, jód/, akkor a C-X rezgés az egész gyűrű lélegző mozgásával kapcsolódik, míg a kisebb frekvenciájú rezgésben, melyben a C-X atompár együtt rezeg, a nagy tömegkülönbség miatt a szabályos lélegző jelleg csökken. Ezt bizonyítja a p-diklórbenzol ultraibolya spektruma, melyben egyetlen intenzív széria fordul elő,  $1051\text{ cm}^{-1}$  sávtávolsággal /e rezgés frekvenciája alapállapotban  $1106\text{ cm}^{-1}$ , míg a másik "lélegző" rezgése  $747\text{ cm}^{-1}$ / [23].

---



gyes szubsztituciónál azonban nem szükséges, hogy a rezgés a fluorral szubsztituált szén szomszédjaival alkotott kötéseire koncentrálódjék. A másik halogén -I effektusa lényegesen kisebb, és ennek megfelelően a másik halogént kötő szén és szomszédai között a kötés rendje is nagyobb, illetve nagyobb a rezgési erőállandó is. Mindezek meggondolásával az  $1400$  és  $1500\text{ cm}^{-1}$  között található négy éles infravörös sáv közül a Raman-ban legerősebbet választhatjuk a megfelelő  $b_{2u}$  pszeudoszimmetriájú C-C-C vegyértékrezgésnek. A még hátralevő és a p-difluorbenzolban  $740\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú rezgéshez az  $596\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú polarizált Raman-vonalat rendelhetjük /a p-klórfluorbenzol Raman-spektrumában a frekvencia  $680\text{ cm}^{-1}$ , ami arra mutat, hogy a rezgés érzékeny a szubsztituens tömegére/.

A  $b_1$  típusu rezgések infravörös sávjai a p-klórfluorbenzol spektrumában B-konturral rendelkeznek. B-konturt találunk a p-klórfluorbenzol spektrumában  $639$ ,  $422$  és  $337\text{ cm}^{-1}$ -nél, az ezeknek megfelelő frekvenciák a p-brómfluorbenzol spektrumában  $624$ ,  $416$  és  $323\text{ cm}^{-1}$ . A  $b_1$  tipushoz két C-H vegyértékrezgés, három C-C vegyértékrezgés, két C-H deformációs, két C-X deformációs és egy C-C deformációs rezgés tartozik. A p-difluorbenzol megfelelő frekvenciái: C-H vegyérték  $3084$  és  $3077\text{ cm}^{-1}$ , C-C vegyérték  $1525$ ,  $1433$  és  $1285\text{ cm}^{-1}$ , C-H deformációs  $1250$ - $1300$  és  $1083\text{ cm}^{-1}$ , C-X deformációs  $507$  és  $350\text{ cm}^{-1}$ , végül C-C deformációs  $635\text{ cm}^{-1}$  [20,33,35]. A  $3000$ -es frekvenciák közül a két részlegesen polarizált erősebb Raman-vonalat  $a_1$ , a másik két frekvenciát  $b_1$  normálrezgésekhez rendelhetjük. A három C-C vegyértékfrekvencia esetében itt is figyelembe kell venni, hogy a p-difluorbenzol  $1285\text{ cm}^{-1}$ -es frekvenciája anomálishan kicsiny a fluoratomok -I effektusa következtében. Ez a benzol 8b normálrezgésének felel meg, melynek frekvenciája igen sok paradiszubsztituált benzolban  $1550$  és  $1600\text{ cm}^{-1}$  közé esik. Megfeleltethető ennek az  $1597\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező infravörös sáv és az  $1586\text{ cm}^{-1}$ -es Raman-vonal. A legtöbb benzolszármazékban ez a frekvencia csaknem fedi a benzol 8a rezgésének megfelelő frekvenciát, és valószínűleg ez az oka annak is, hogy amazz a Raman-spektrumban szerzők depolarizáltak minősítették, teljesen szimmetrikus volta ellenére. A másik két C-C vegyértékrezgés frekvenciája, mint már fentebb említettük,  $1400$  és  $1500\text{ cm}^{-1}$  között várható. Narasimham és munkatársai csak az egyiket helyezik ebbe az intervallumba. Ennek oka nyilván az, hogy a benzol 14. normálrezgése esetében a hivatkozott cikk megjelenése idején a nézetek még nem tiszt-



tázódtak, így szerzők is a jelenleg elfogadottnál kisebb frekvenciát tulajdonítottak neki. Ennek alapján el kell vetnünk Narasimham és munkatársai besorolását a klórfluorbenzol 1266 és a brómfluorbenzol 1274  $\text{cm}^{-1}$ -es részlegesen polarizált ill. depolarizált Raman-vonalára vonatkozóan, melyet egy kézenfekvő kombináció mellett  $b_1$  alaprezgésnek is minősítettek. Ehelyett alaprezgésnek kell elfogadnunk a folyadékspektrumban jelentkező 1492 és 1463  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciájú infravörös sávok közül az egyiket /a harmadik C-C vegyértékrezgés ui. a Ramanban is megjelenő 1400  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciájú sávval azonosítható/, és pedig az intenzívebbet, 1429  $\text{cm}^{-1}$ -t. Ugyanez a választása Garrigou-Lagrange, Josien és Lebas szerzőknek [9] is. A két C-H deformációs rezgés könnyen azonosítható az 1289  $\text{cm}^{-1}$ -es depolarizált Raman-vonallal és a közepes erősségű 1086  $\text{cm}^{-1}$ -es infravörös sávval és Raman-vonallal. A hátralevő három frekvencia a p-klórfluorbenzol spektrumában három B-sávhoz tartozik, melyek közül a p-difluorbenzol analógiájára a legnagyobb frekvenciát a C-C deformációs, a másik kettőt pedig a két C-X deformációs rezgéssel lehet azonosítani.

Három  $a_2$  rezgés van a p-brómfluorbenzol normálrezgései között, két C-H és egy C-C merőleges rezgés. A három frekvencia a p-difluorbenzol spektrumában 935, 800 és 370  $\text{cm}^{-1}$  [20]. Narasimham és munkatársai a folyadékspektrumban igen gyenge 868  $\text{cm}^{-1}$ -es sávot, a 831  $\text{cm}^{-1}$ -es közepes erősségű és a 340  $\text{cm}^{-1}$ -es igen gyenge Raman-vonalat vonatkoztatják ezekre. A 831  $\text{cm}^{-1}$ -es vonal kis depolarizációs fokát egy  $A_1$  kombinációval adódó véletlen degenerációval magyarázzák.

A  $b_2$  szimmetriájú rezgések infravörös sávjai C-konturral rendelkeznek. Legerősebb ezek közül a 827  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciájú, mely sok aromás vegyület infravörös spektrumának analógiája alapján könnyen azonosítható az ernyőrezgéssel [36]. Ezenkívül még egy erős C-sáv található a spektrumban, 496  $\text{cm}^{-1}$ -nél. A hat  $b_2$  rezgés között két C-H, két C-X és két C-C merőleges rezgésnek kell lennie. A p-difluorbenzol megfelelő frekvenciái: 887, 834, 692, 508, 375 és 186  $\text{cm}^{-1}$  [33, 35]. Egy C-H rezgésről már volt szó. A másik C-H rezgéshez Narasimham és munkatársai a 931  $\text{cm}^{-1}$ -es gyenge infravörös sávot rendelik. A p-klórfluorbenzol spektrumában erős C-sáv jelentkezik 750  $\text{cm}^{-1}$ -nél is, melynek a p-brómfluorbenzol spektrumában a 750  $\text{cm}^{-1}$ -es Raman-frekvencia felel meg /infravörösben 753  $\text{cm}^{-1}$ /. A két C-F rezgés frekvenciája a p-difluorbenzolban 692 és 508  $\text{cm}^{-1}$ . Ennek a kettőnek a p-brómfluorbenzol spektrumában eszerint a 753 és 496  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciák felelnek meg. A két



C-C rezgésnél ismét figyelembe kell venni, hogy ezeknek a normálrezgéseknek a p-difluorbenzolban anomálishan kis fluorbenzolban anomálishan kis frekvenciája van. Narasimham és munkatársai a hátralevő két alapfrekvenciának a közepes, illetve erős 689 illetve 224  $\text{cm}^{-1}$ -es Raman-vonalat választották. A választás helyességét alátámasztja az a tapasztalat, hogy a merőleges vázrezgések a Ramanban általában sokkal erősebbek, mint az infravörösben. A 753  $\text{cm}^{-1}$ -et nem lehet vázrezgéshez rendelni, mivel ennek a rezgésnek a frekvenciája a benzolmolekulában is 703  $\text{cm}^{-1}$  /4.rezgés/, és semmi ok sincs a frekvencia növekedésére a szubsztitúcióval.

A p-brómfluorbenzol alapfrekvenciái a következők /zárójelben a benzol, p-difluorbenzol és p-klórfluorbenzol megfelelő rezgéseinek frekvenciái/:

4. táblázat

$a_1$	3170 $\text{cm}^{-1}$	(3062, 3084, 3184)	$\nu$ C-H	2.
	3077	(3080, 3030, 3078)	$\nu$ C-H	20a
	1597	(1596, 1617, 1596)	$\nu$ C-C	8a
	1485	(1485, 1225, 1490)	$\nu$ C-C-C	19a
	1231	(3047, 1245, 1246)	$\nu$ C-F	7a
	1156	(1178, 1142, 1153)	$\delta$ C-H	9a
	1064	(3060, 1186, 1096)	$\nu$ C-Br (lélegző)	13.
	1012	(1037, 1012, 1017)	$\delta$ C-H	18a
	810	(992, 859, 815)	lélegző (C-CF-C)	1.
	596	(1010, 740, 680)	$\delta$ C-C-C (C-CBr-C)	12.
	290	(606, 451, 376)	$\delta$ C-C-C (C-CX-C)	6a
$a_2$	868	(975, 935, 868)	$\tau$ C-H	17a
	831	(849, 800, 839)	$\tau$ C-H	10a
	340	(405, 370, 368)	$\tau$ C-C	16a
$b_1$	3188	(3080, 3077, 3152)	$\nu$ C-H	20b
	3115	(3047, 3084, 3101)	$\nu$ C-H	7b
	1587	(1596, 1285, 1592)	$\nu$ C-C-C	8b
	1429	(1648, 1525, 1430)	$\nu$ C-C	14.
	1400	(1485, 1433, 1402)	$\nu$ C-C	19b
	1290	(1340, ?, 1287)	$\delta$ C-H	3.
	1086	(1037, 1083, 1123)	$\delta$ C-H	18b
	624	(606, 635, 639)	$\delta$ C-C	6b
	416	(1178, 507, 422)	$\delta$ C-X rotáció	9b
	323	(1110, 350, 337)	$\delta$ C-X tranzláció	15.
$b_2$	931	(849, 887, 936)	$\tau$ C-H	10b
	827	(671, 834, 830)	$\tau$ C-H (ernyő)	11.
	753	(985, 692, 750)	$\tau$ C-F	5.
	689	(703, 375, 691)	$\tau$ C-C-C (C-CF-C)	4.
	498	(975, 508, 498)	$\tau$ C-Br	17b
	224	(405, 186, 267)	$\tau$ C-C-C (C-CBr-C)	16b



Az ultraibolya gőzspektrum sávtávolságainak a következő normálrezgések átmenetei felelnek meg /a benzol megfelelő normálrezgésének sorszámával jelölve/:

### 5. táblázat

- 282 $\text{cm}^{-1}$	$B_{3u}$	6a 1-0
- 23	$B_{3u}$	16b 1-1 (196-224)
- 254	$B_{3u}$	5. 1-1 (499-753)
- 116	$B_{3u}$	4. 1-1 (573-689)
- 100	$B_{3u}$	17b 1-1 (398-498)
248	$B_{3u}$	6a 0-1
499	-	5. 0-1
- 224	-	16b 1-0
287	$B_{2u}$	9b 0-1
509	$B_{1g}$ ( $B_1$ )	12. 0-1
534	$B_{1g}$ ( $B_1$ )	12. 0-1 + inverzió (?)
786	$B_{3u}$	1. 0-1
1007	$B_{1g}$ ( $B_1$ )	13. 0-1
1223	$B_{3u}$	7a 0-1

A  $B_{1g}$  totális függvénytiszimmetria a  $V_h$  osztályban tiltott volna, a  $C_{2v}$  osztályban azonban megengedett, sőt a 13. normálrezgés, melyben a gyűrű lélegző mozgást végez, igen intenzív szériát produkál. Ennek a rezgésnek az átmenete a p-klórfluorbenzol ultraibolya spektrumában is erős szériát eredményez, nem úgy azonban a 12. normálrezgés, melynek megfelelő sáv amott nem azonosítható megnyugató módon.

A 12. normálrezgés a 0-0 sávtól  $509 \text{ cm}^{-1}$ -nyire megjelenő átmenete közelében,  $534 \text{ cm}^{-1}$ -re a 0-0 sávtól megjelenik egy másik sáv, mely nehezen azonosítható bármelyik alapfrekvenciával. A jelenség nem egyedülálló, amennyiben több fluortartalmu halogénbenzol ultraibolya spektrumában is jelentkezik egy-egy sáv /kombinációkban is/, melyet semmiféle teljesen szimmetrikus rezgéshez nem lehet hozzárendelni. Így a m-klórfluorbenzol spektrumában [29]  $636 \text{ cm}^{-1}$  mellett  $711 \text{ cm}^{-1}$  \*,

\* Lábjegyzet

Szerző a  $711 \text{ cm}^{-1}$  frekvenciát korábbi közleményében a  $237 \text{ cm}^{-1}$  második felhangjának minősítette, de a sáv intenzitása tulságosan erős ehhez.



a m-difluorbenzol spektrumában  $695\text{ cm}^{-1}$  mellett  $742\text{ cm}^{-1}$  [35], az o-klórfluorbenzol spektrumában  $638\text{ cm}^{-1}$  mellett  $658\text{ cm}^{-1}$  [29], végül magában a monofluorbenzolspektrumban  $762\text{ cm}^{-1}$  mellett  $779\text{ cm}^{-1}$  [37,38]. A p-klórfluorbenzol spektrumában a jelenséget nem lehet megfigyelni, mivel a molekula közelebb áll a  $V_h$  pszeudoszimmetriához, melyben a 12. normálrezgés 0-1 átmenete tiltott. Wollmann [37] feltételezte a fluorbenzol spektrumával kapcsolatban, hogy a két frekvencia közül az egyik egy merőleges rezgéshez tartozik, de mivel az ráadásul C-H rezgés is, melyek általában nem szokták erős sávok alakjában megjelenni az ultraibolya spektrumban, a feltételezés nagyon valószínűtlennek látszik. A jelenség hasonlít az inverziós kettőzéshez. A benzol fluorszármazékai esetében az inverzióhoz hasonló jelenség feltételezése azt jelentené, hogy a benzol  $B_{2u}$  állapotának megfelelő gerjesztett elektronállapotban léteznék két azonos energiájú inverziós állapot, mely az egyik normálrezgés 0-1 átmenetében felhasadást okoz. Mindenesetre feltűnő jelenség, hogy minden esetben a benzol 12. normálrezgésének frekvenciája hasad fel, mely a benzolban trigonális szimmetriájú, akárcsak gerjesztett elektronállapotban az elektronpályák. A probléma teljes tisztázása természetesen még további vizsgálatokat igényel.

A 0-0 sávtól  $270\text{ cm}^{-1}$ -re eső közepes erősségű sávot egy  $b_{1u}$  és egy  $b_{3g}$  pszeudoszimmetriájú sáv  $/b_2/$  kombinációjának tulajdonítottuk. Egyik merőleges vázrezgés, másik merőleges C-F rezgés /a benzol 16b és 5. normálrezgése/. A választás helyességét igazolja, hogy az 5. rezgés frekvenciakülönbsége alap- és gerjesztett elektronállapot között a kísérésávok eltolódása alapján  $254\text{ cm}^{-1}$ , frekvenciája alapállapotban  $753\text{ cm}^{-1}$ , amiből gerjesztett állapotra  $499\text{ cm}^{-1}$  adódik. Ha ebből levonjuk a 16b rezgés frekvenciáját,  $224\text{ cm}^{-1}$ -t, körülbelül kiadódik a  $270\text{ cm}^{-1}$ . A kombináció szimmetriája  $B_{2u} /A_1/$ , azaz a  $C_{2v}$  osztályban teljesen szimmetrikus.

### Általános észrevételek

1. A benzol 4., 8b, 16b és 19a sorszámú normálrezgéseinek a p-difluorbenzolban anomálishan kis frekvenciája lényegesen megnő akkor, ha az egyik fluort nehezebb halogénnel cseréljük ki. Ez a másik halogén lényegesen kisebb -I hatásával magyarázható, illetve azzal, hogy a nehezebb halogént megkötő szénatomot szomszédaival kapcsoló kötés rendje a normális aromás kötésrendnek felel meg. A fent említett négy rezgés-



ben a frekvenciát ennek a normális aromás kötésrendnek megfelelő erő-  
állandó szabja meg.

2. A paradiszubsztituált benzolszármazékok lélegzőrezgésében legalább az egyik szubsztituens együtt mozog szénatomjával, így a fluortartalmu vegyületekben a fluor. Hogy nem mind a kettő mozog együtt, abból látszik, hogy az egyik fluor kicserélése nehezebb halogénre nem befolyásolja lényegesen a frekvenciát. Monoszubsztitúció esetén a benzol 12. normálrezgése jár együtt az ilyen C-CX-C rezgésmóddal. Diszubsztitúcióban már két C-CX-C rezgésnek kell előfordulnia, melyek közül az egyikben a két CX csoport azonos, a másikban ellenkező fázisban rezeg. Szimmetrikus diszubsztitúcióban a benzol 1. normálrezgésében rezeg a két csoport azonos, a 12. normálrezgésben pedig ellenkező fázisban. Egyes diszubsztitúcióban a helyzet annyiban változik, hogy az 1. normálrezgés frekvenciáját a CF csoport, a 12. normálrezgését pedig a CX csoport tömege definiálja /p-difluorbenzolban 740, klórfluorbenzolban 680, brómfluorbenzolban  $596\text{ cm}^{-1}$ /.

3. A C-X vegyértékrezgés megőrzi jellegét, amíg a halogén könnyű, de nehezebb halogén esetén a gyűrű lélegző mozgásával kapcsolódik. Ugyanakkor a halogénekkal együttmozgó lélegzőrezgés /a benzol 1. normálrezgése/ nehezebb halogének esetén elveszti lélegző jellegét és trigonális C-C-C síkban deformációs rezgéssé alakul. Mint már említettük, a p-difluorbenzol ultraibolya gőzspektrumában a legerősebb szériát a benzol 1. normálrezgése adja, mely tehát megőrzi lélegző jellegét. A p-diklórbenzol spektrumában a szimmetrikus C-Cl vegyértékrezgés adja a legerősebb szériát, mely viszont már a gyűrű lélegzőrezgésével kapcsolódik, ugyanakkor a benzol eredeti lélegzőrezgése erős szériát egyáltalán nem ad. A p-klórfluor- és p-brómfluorbenzol ultraibolya spektrumában egyforma erős szériát ad az eredeti lélegzőrezgés /melyben csak a fluor rezeg együtt a szénvázal/ és a C-Cl illetve C-Br vegyértékrezgés, melyek a gyűrű lélegző rezgésmódjával kapcsolódnak.

4. A síkban deformációs C-X rezgések frekvenciája csökken akkor, ha az egyik fluort nehezebb halogénnel cseréljük ki, nem csökken azonban a C-X merőleges rezgések frekvenciája, ami arra mutat, hogy a +T hatás növekedése jelentősen megnöveli a C-X rezgés merőleges erőállandóját, mivel merőleges rezgésben váltakozik nagymértékben a  $\pi$ -pályák átlapolása.

5. A p-brómfluorbenzol ultraibolya spektrumában megjelenő  $509\text{ cm}^{-1}$ -es gerjesztett állapotú frekvencia, melynek megfelelő sáv a p-



Klórfluorbenzol spektrumából hiányzik, a benzol 12. normálrezgéséhez rendelhető. A rezgés szimmetriája a vegyesen paradiszubsztituált származékokban  $a_1$ , teljesen szimmetrikus, az azonosan szubsztituáltakban azonban  $b_{2u}$ , és az adott elektronsávrendszerben tiltott. Az átmenet a p-klórfluorbenzol spektrumában sem volt azonosítható igen kis intenzitása miatt, a brómfluorbenzol esetében viszont a halogének közötti különbség már elég nagy ahhoz, hogy az a gyűrű elektronszimmetriáját lényegesebben befolyásolja, ami érthetővé teszi a 0-1 átmenetnek megfelelő sáv nagyobb intenzitását.

### Summary

The ultraviolet vapour spectrum of p-bromofluorobenzene was investigated connected with the study of the infrared and Raman-spectra earlier published in the literature. With the aid of this, some assignments were corrected. On the base of some normal frequencies it was stated that the bromine possesses an essentially less -I effect than the fluorine. A correlation was found concerning the frequency trend of the "breathing" vibration in the function of the number and the position of the substituents. The C-F stretching vibration localizes mostly on the carbon and fluorine atoms while the C-Br stretching is coupled with the breathing vibration of the ring. The frequencies of perpendicular C-X vibrations are almost constant because with the growing mass in consequence of the greater +T effect rises also the force constant of the bond.



Irodalom

1. Kohlrausch K.W.F.: Phys.Z, 37, 58 (1936)
2. Paulsen O.: Mh.Chem.72,244 (1939)
3. Kohlrausch K.W.F., Paulsen O.: Mh.Chem. 72, 268 (1939)
4. Herz E., Wagner J.: Mh.Chem. 76, 93 (1946)
5. Herz E., Kohlrausch K.W.F., Vogel R.: Mh.Chem. 76 200 (1946)
6. Kohlrausch K.W.F.: Mh.Chem. 76, 231 (1946)
7. Lecomte J.: J.Phys.Radium 9, 13 (1938)
8. Depaigne-Delay A., Lecomte J.: J.Phys.Radium 7, 38 (1946)
9. Garrigou-Lagrange C., Lebas J.M., Josien M.K.: Spectrochim. Acta 12, 305 (1958)
10. Katritzky A.T., Simmons P.: J.Chem.Soc. 2051 (1959)
11. Katritzky A.R., Simmons P.: J.Chem.Soc. 2058 (1959)
12. Katritzky A.R., Jones R.A.: J.Chem.Soc. 3670 (1959)
13. Dadieu A., Kohlrausch K.W.F.: Mh.Chem.60, 253, 426 (1932)
14. Freymann R.: Ann.Phys..(X) 20, 243 (1933)
15. Lecomte J.: J.Phys.Radium 9, 43, 512 (1938)
16. Richards R.E., Thompson H.W.: Proc.Roy,Soc. A 195, 1 (1949)
17. Kempter H., Mecke R.: Z.Naturforsch.2a, 549 (1947)
18. Delsemme A.H.: J.Chem.Phys. 18, 1680 (1950)
19. Delsemme A.H., Duchesne J.: Compt.rend.234, 612 (1952)
20. Ferguson E.E., Hudson R.L., Nielsen J.R., Smith D.L.: J.Chem. Phys. 21, 1457 (1953)
21. Sponer H., Kirby-Smith J.S.: J.Chem.Phys. 9, 667 (1941)
22. Cooper C.D.: J.Chem.Phys. 22, 503 (1954)
23. Anno T., Matubara I.: J.Chem.Phys. 23 796 (1955)
24. Stojiljkovic A., Whiffen D.H.: Spectrochim.Acta 12, 47 (1958)
25. Stojiljkovic A., Whiffen D.H.: Spectrochim.Acta 12, 57 (1958)
26. Kohlrausch K.W.F., Pongratz A.: S.B.Akad.Wiss.Wien, 143 275 (1934)
27. Lecomte J.: J.Phys.Radium 8, 489 (1937)
28. Narasimham N.A., El Sabban M.T., Nielsen J.R.: J.Chem.Phys. 24, 420 (1956)
29. Varsányi Gy.: Acta Chim. Hung. 13 347. (1958)
30. Badger R.M., Zumwalt R.L.: J.Chem.Phys.6, 711 (1938)
31. Herzberg G.: Molecular Spectra and Molecular Struktüre II. Van Nostrand 1949.



32. Herzberg G., Teller R.: Z.phys.Chem. B 21, 410 (1933)
33. Varsányi Gy.: Proc.Coll.Spectr.Int.Pergamon 1960.
34. Whiffen D.H.: J.Chem.Soc. 1350 (1956)
35. Varsányi Gy.: Disszertáció. Acad.Sci.Hung. 1960.
36. Bellamy L.J.: The Infrared Spectra of Complex Molecules.  
Methuen 1954.
37. Wollmann S.H.: J.Chem.Phys. 14, 123 (1946)
38. Kahane-Paillous J., Leach S.: J.Chim.Phys. 815 (1959)



## Brómfluorbenzol izomerek rezgési spektrumai és normálrezgései

### II. META-BRÓMFLUORBENZOL

Dr. Varsányi György, Holly Sándor, Faragó Teréz

Érkezett: 1961. nov. 13.

#### Összefoglalás

A m-brómfluorbenzol infravörös és Raman-spektrumát vizsgáltuk folyadékállapotban, továbbá infravörös és ultraibolya spektrumát gőzfázisban. A normálrezgésekhez a megfelelő frekvenciákat hozzárendeltük. A lélegzőrezgés frekvenciája a benzoléhoz viszonyítva alig változik, mivel van a molekulában olyan trigonális szimmetriájú szénatomcsoport, mely nincs szubsztituálva. A C-X rezgések frekvenciája kisebb, mint a p-brómfluorbenzol megfelelő rezgéseié, mivel a két C-X kötés itt nincs egymással konjugációban. Mint a paraizomer esetében, a merőleges C-X rezgések frekvenciája itt is alig függ a halogén tömegétől.

#### Bevezetés

Metadihalogénbenzolok rezgési frekvenciáival számos kutató foglalkozott, bár nem olyan nagy számban, mint a paradiszubsztitúcióval. Azonos halogénnel szubsztituált származékokkal foglalkozott Herz [1], Tintea [2], Dadieu és Kohlrausch [3], Sponer és Kirby-Smith [4], Rousset [5], Kohlrausch és Ysilanti [6] a Raman-spektrumok területén, Freymann [7], Lecomte [8], továbbá Suhrmann és Klein [9] az infravörös tartományban. A m-difluorbenzolra vonatkozóan mind az infravörös, mind a Raman-spektrumra kiterjedő vizsgálatot végzett Ferguson, Gollins, Nielsen és Smith [10], azonosan szubsztituált metadihalogénbenzolok ultraibolya gőzspektrumával Errera és Henri [11], Sponer [12], valamint Rao és Sponer [13] foglalkozott. Meta-helyzetben vegyesen szubsztituált dihalogénbenzolok rezgési frekvenciáival Kohlrausch és Pongratz [14], Tintea [2], Kohlrausch [15], Vuks [16] a Raman-spektrumok területén, Lecomte [8] az infravörös tartományban, a meta-klórfluor-



benzol spektrumával Harris, Narasimham és Nielsen [17] az infravörös és Raman-spektrumok területén egyaránt foglalkozott, utóbbi vegyület ultraibolya gőzspektrumát pedig korábbi dolgozatában szerző [18] vizsgálta.

Jelen közleményünkben közöljük a m-brómfluorbenzol infravörös és Raman-, továbbá ultraibolya gőzspektrumának adatait, és ennek, valamint szerző más korábbi dolgozatainak alapján [19,20] a normálfrekvenciákat egyes normálrezgésekhez rendeljük hozzá. Kisérleti berendezésünket korábbi közleményünkben már ismertettük [21].

#### Metabromfluorbenzol infravörös és Raman-spektruma

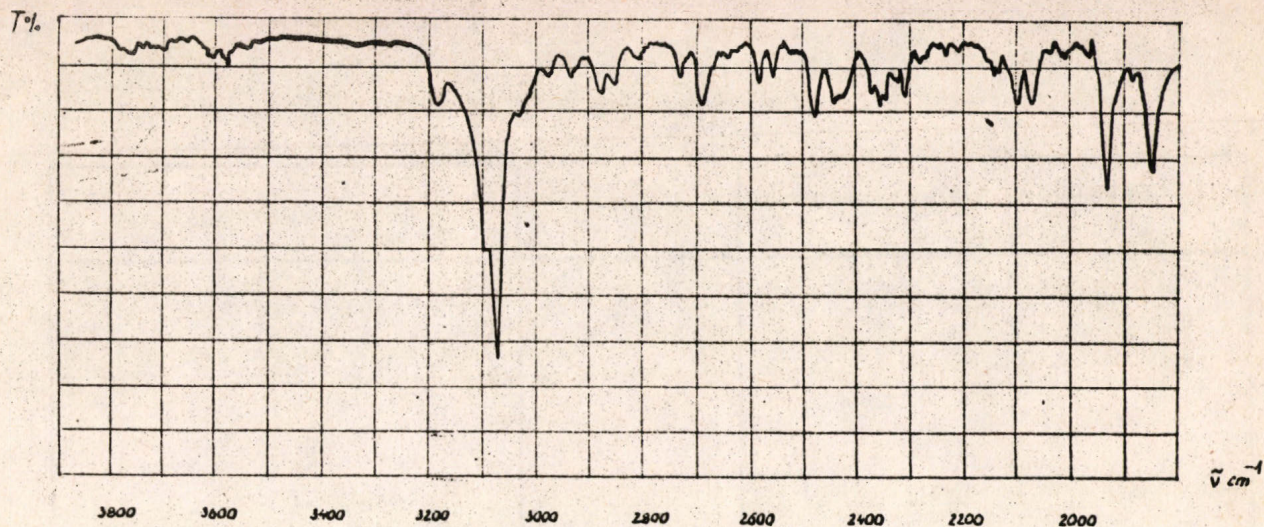
Bár a meta-helyzetben vegyesen szubsztituált dihalogénbenzolok a  $C_s$  szimmetriaosztályba tartoznak, az infravörös és Raman-sávok intenzitásai arra mutatnak, hogy a molekula megközelíti a  $C_{2v}$  pszeudoszimmetriát [22]. Az  $A_2$  pszeudoszimmetriájú sávok az infravörösben igen gyengék, mivel valódi  $C_{2v}$  szimmetria mellett inaktívak volnának. A sávok értelmezésében hármas kombinációkat csak akkor tételeztünk fel, ha a komponensek páros kombinációi is előfordulnak aránylag intenzív sávokban. A hozzárendelésekben igen nagy segítséget jelentett a m-klórfluorbenzol normálrezgéseinek besorolása, továbbá az infravörös gőzspektrum sávalakjainak analizise szerző egy korábbi dolgozata [23] alapján. Az 1. ábrán a folyadék infravörös spektruma, a 2. ábrán pedig az infravörös gőzspektrum néhány sávalakja látható.

Az infravörös és Raman-spektrum adatai és értelmezései a következők:

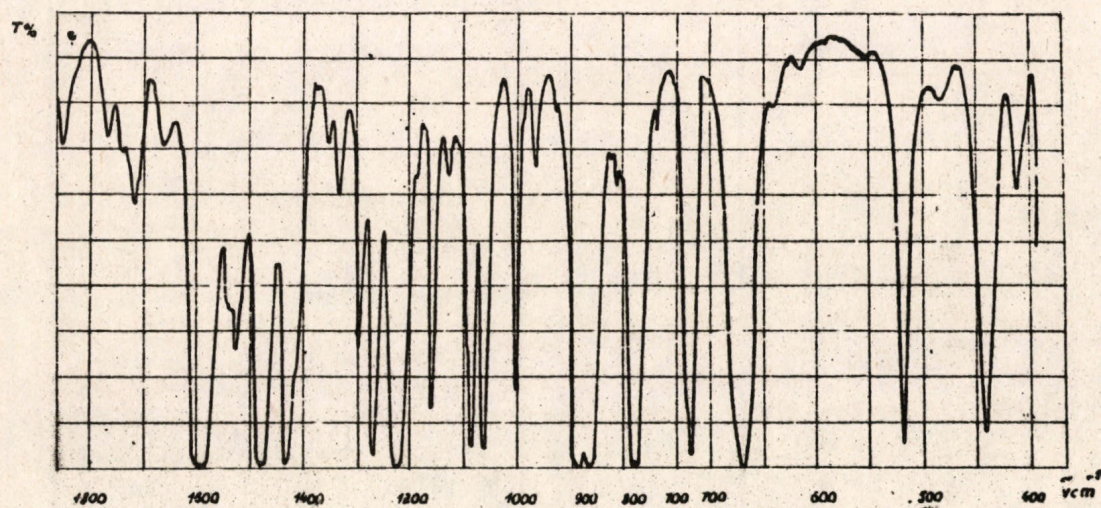
#### 1. táblázat

Lásd: 28. oldalon.



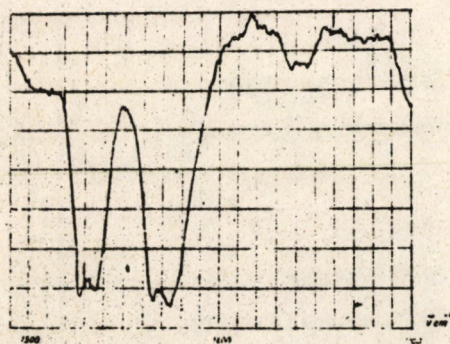


1/a ábra

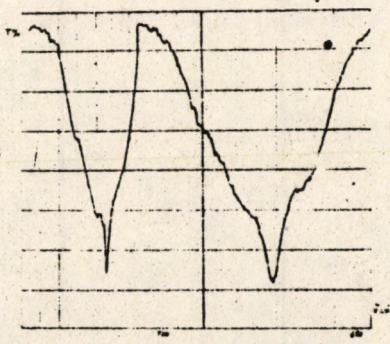


1/b ábra

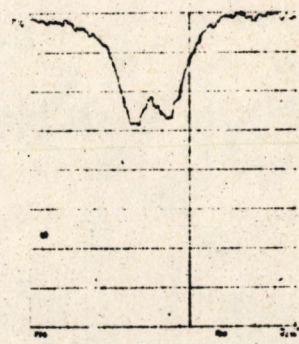
A meta brómfluorbenzol infravörös folyadék spektruma



2/a ábra



2/b ábra



2/c ábra

A meta-brómfluorbenzol infravörös gőzspektrumának  
néhány sávalakja



1. táblázat

infravörös gáz	folyadék	Raman	értelmezés
	4692 gy		$3097+1595=4692$ A <sub>1</sub>
	4630 rk gy		$3035+1595=4630$ B <sub>1</sub>
	4528 rk gy		$3097+1433=4530$ A <sub>1</sub>
	4310 i gy		$2 \cdot 1583+1156=4322$ B <sub>1</sub>
	4086 gy		$3185+897=4082$ B <sub>2</sub>
	3963 rk gy		$3075+897=3972$ B <sub>2</sub>
	3940 rk gy		$1583+1295+1063=3941$ B <sub>1</sub>
	3785 rk gy		$1475+1265+1063=3803$ B <sub>1</sub>
	3760 rk gy		$3097+671=3768$ A <sub>2</sub>
	3695 i gy		$1595+1220+883=3698$ A <sub>1</sub>
	3605 i gy		$1475+1265+883=3623$ A <sub>1</sub>
	3185 gy		alapfrekvencia a <sub>1</sub>
	3097 i gy		alapfrekvencia b <sub>1</sub>
	3075 k	3073 e	alapfrekvencia a <sub>1</sub>
	3035 rk gy		alapfrekvencia a <sub>1</sub>
	3015 rk gy		$1583+1433=3016$ B <sub>1</sub>
	2973 i gy		$1475+1265+244=2984$ B <sub>1</sub>
	2940 i gy		$2 \cdot 1475=2950$ A <sub>1</sub>
	2880 gy		$1595+1295=2890$ A <sub>1</sub>
	2860 i gy		$2 \cdot 1433=2866$ A <sub>1</sub>
	2810 i gy		$1595+1220=2815$ B <sub>1</sub>
	2731 gy		$\left\{ \begin{array}{l} 1583+1156=2739 \text{ B}_1 \\ 1475+1265=2740 \text{ B}_1 \end{array} \right.$
	2692 gy		$1475+1220=2695$ A <sub>1</sub>
	2670 rk gy		$1595+1083=2678$ A <sub>1</sub>
	2642 rk gy		$1583+1063=2646$ A <sub>1</sub>
	2620 rk gy		$1220+883+521=2624$ E <sub>1</sub>
	2603 rk gy		$1475+883+244=2602$ B <sub>1</sub>
	2583 i gy		$1583+1003=2586$ A <sub>1</sub>
	2559 i gy		$1475+1083=2558$ B <sub>1</sub>
	2543 rk gy		$1475+1063=2538$ A <sub>1</sub>
	2522 rk gy		$2 \cdot 1265=2530$ A <sub>1</sub>
	2505 rk gy		$1295+1220=2515$ B <sub>1</sub>



infravörös gáz	folyadék	Raman	értелеmezés
	2480 gy		1595+883=2478 A <sub>1</sub>
	2446 rk gy		1295+1156=2451 A <sub>1</sub>
	2427 rk gy		1433+1003=2436 B <sub>1</sub>
	2372 rk gy		1220+1156=2376 B <sub>1</sub>
	2360 rk gy		{ 1583+775=2358 B <sub>2</sub> 1475+883=2358 B <sub>1</sub>
			1295+1063=2358 B <sub>1</sub>
	2345 rk gy		1265+1083=2348 A <sub>1</sub>
	2330 rk gy		1265+1063=2328 B <sub>1</sub>
	2313 i gy		1433+883=2316 A <sub>1</sub>
	2287 rk gy		{ 1433+858=2291 A <sub>2</sub> 1220+1063=2283 A <sub>1</sub>
	2275 rk gy		1475+809=2284 A <sub>2</sub>
	2256 rk gy		1583+671=2254 B <sub>2</sub>
	2236 rk gy		1156+1083=2239 A <sub>1</sub>
	2210 rk gy		1433+775=2208 A <sub>2</sub>
	2175 rk gy		1295+883=2178 A <sub>1</sub>
	2159 rk gy		2.1083=2166 A <sub>1</sub>
	2145 rk gy		1265+883=2148 A <sub>1</sub>
	2137 rk gy		1475+671=2146 B <sub>2</sub>
	2117 rk gy		2.1063=2126 A <sub>1</sub>
	2103 i gy		1220+883=2103 B <sub>1</sub>
	2073 i gy		1220+858=2078 B <sub>2</sub>
	2037 rk gy		1156+883=2039 A <sub>1</sub>
	2022 rk gy		1583+444=2027 B <sub>2</sub>
	2012 i gy		1156+858=2014 A <sub>2</sub>
	1984 rk gy		1583+411=1994 B <sub>1</sub>
	1965 rk gy		1083+883=1966 A <sub>1</sub>
	1931 k		{ 1265+671=1936 A <sub>2</sub> 1033+858=1941 A <sub>2</sub>
	1385 i gy		1220+671=1391 B <sub>2</sub>
	1853 k		1003+858=1861 B <sub>2</sub>
	1830 rk gy		1063+775=1838 B <sub>2</sub>
	1769 gy		2.883=1766 A <sub>1</sub>
	1744 gy		1220+521=1741 A <sub>1</sub>



infravörös gáz	folyadék	Raman	értelmezés
	1719 gy		$1475+244=1719 A_1$
	1709 rk gy		$2.858=1716 A_1$
	1665 i gy		$1220+444=1664 B_2$
	1634 rk gy		$858+775=1633 A_1$
	1595 e	1593 k	alapfrekvencia $b_1$
	1583 e	1595 k	alapfrekvencia $a_1$
	1561 rk gy		$1265+306=1571 A_1$
	1540 i gy		$2.775=1550 A_1$
	1525 gy		$858+671=1529 A_1$
	1513 rk gy		$1265+244=1509 B_1$
	1475 i e	1497 gy	alapfrekvencia $a_1$
	1433 e		alapfrekvencia $b_1$
	1415 rk gy		$883+521=1404 B_1$
	1380 rk gy		$1083+306=1389 A_1$
	1376 rk gy		$858+521=1379 B_2$
	1355 gy		$1595-244=1351 B_1$
1337 hibrid	1335 gy		$2.671=1342 A_1$
1303			
1297 A	1295 k		alapfrekvencia $b_1$
1290			
1273			
1269 hibrid	1265 e	1265 gy	alapfrekvencia $b_1$
1265			
	1238 rk gy		$1003+244=1247 A_1$
1235			
1226 B	1220 i e	1219 k	alapfrekvencia $a_1$
	1186 rk gy		$883+306=1189 A_1$
1161			
1157 A	1156 k	1153 gy	alapfrekvencia $b_1$
1154			
	1128 i gy	1124 i gy	$883+244=1127 B_1$
	1107 rk gy		$1595-485=1110 B_2$
	1091 rk gy		$681+411=1092 B_1$
1090			
1086 A	1083 e	1085 gy	alapfrekvencia $b_1$
1081			



infravörös gáz	folyadék	Raman	értelmezés
1069) 1065} hibrid 1060)	1065 e	1059 k	alapfrekvencia $a_1$
	1056 gy		$883+170=1053 A_2$
	1037 rk gy		$2.521=1042 A_1$
	1011 rk gy		$775+244=1019 B_2$
1410) 1003} hibrid 1002)	1014	1002 e	alapfrekvencia $a_1$
	1003 k		
	989 rk gy		$681+306=987 B_1$
	967 gy		$775+191=966 B_1$
	956 rk gy		$521+444=965 B_2$
	928 i gy		$521+411=932 B_1$
	915 rk gy		$671+244=915 B_2$
897 893) 888} hibrid 885)	883 i e		alapfrekvencia $b_2$
871) 864} C 859)	858 i e		alapfrekvencia $b_1$
	827 rk gy		alapfrekvencia $b_2$
	809 i gy		$521+306=827 B_1$
781) 776} C 770)	775 i e		alapfrekvencia $a_2$
	735 gy		alapfrekvencia $b_2$
	705 rk gy		$1156-411=745 A_1$
	681 rk gy	681 k	$521+191=712 A_2$
676) 671} C 664)	671 i e	664 gy	alapfrekvencia $a_1$
	639 i gy		alapfrekvencia $b_2$
	615 i gy		$444+191=635 B_1$
	590 rk gy		$444+170=614 A_1$
	567 rk gy		$1003-411=592 B_1$
	553 rk gy		$883-306=577 A_1$
522) 513} B	521 e	528 k	$306+244=550 B_1$
	485 gy		alapfrekvencia $a_1$
			alapfrekvencia $a_2$



infravörös gáz	folyadék	Raman	értelmezés
448 } 442 } C 438 }	444 e	440 gy	alapfrekvencia $b_2$
	411 k	411 k	alapfrekvencia $b_1$
	440 rk gy		$883-485=398 B_2$
		306 k	alapfrekvencia $b_1$
		280 gy	$521-244=277 A_1$
		244 k	alapfrekvencia $a_1$
		200 gy	$444-244=200 B_2$
		191 k	alapfrekvencia $a_2$
		170 k	alapfrekvencia $b_2$
		144 gy	$444-306=138 A_2$

#### Metabrómfuorbenzol ultraibolya gőzspektruma

A m-brómfuorbenzol spektrumában dominál a lélegzőrezgés szériája, de a spektrum szerkezetét tekintve, a legbonyolultabb valamennyi általunk vizsgált dihalogénbenzol spektruma között. Az oka ennek nyilvánvalóan az, hogy a fluor és bróm már eléggé különböző karakterű ahhoz, hogy a molekula lényegesen eltérjen a  $C_{2v}$  szimmetriától, azaz a  $C_{2v}$  osztály nem teljesen szimmetrikus rezgései is nagyobb intenzitással jelenjenek meg. A 0-0 sáv frekvenciája  $36945\text{ cm}^{-1}$ . A spektrumból azonosítható normálfrekvenciák gerjesztett elektronállapotban a következők: 1417, 1370, 1212, 1110, 1033, 1003, 961, 831, 611, 422, 307, 229, 201 és  $151\text{ cm}^{-1}$ .

A  $961\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú lélegzőrezgésen kívül más széria egyáltalán nem fordul elő a spektrumban, 0-2 átmenetben egyedül az  $1212\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú, valószínűleg C-F vegyértékrezgés azonosítható. A másik lélegzőrezgés, mely egyszersmind C-Br vegyértékrezgés, 0-1 átmenetben elég intenzív, de szériában nem jelentkezik, amit azzal magyarázhatunk, hogy pszeudoszimmetriája  $b_1$ , azaz a  $C_{2v}$  osztályban nem teljesen szimmetrikus.

A 0-0 sávtól  $611\text{ cm}^{-1}$ -re elhelyezkedő erős sáv mellett csaknem azonos intenzitással,  $686\text{ cm}^{-1}$  sáv távolsággal megjelenik egy másik sáv, amely ugyancsak igen nehezen azonosítható bármelyik alapfrek-



venciával. Mivel a  $611\text{ cm}^{-1}$  a benzol 12. normálrezgéséhez rendelhető, az inverziós kettőzés feltételezése itt is indokolt [24,25].

A kísérő sávok távolsága 40, 59, 80 és  $181\text{ cm}^{-1}$ . Az első, harmadikat és negyediket a m-klórfluorbenzol spektrumában a 43, 73 és  $155\text{ cm}^{-1}$ -es sávtávolságoknak feleltettük meg [18], illetve a megfelelő merőleges víz- vagy C-X rezgések 1-1 átmeneteihez rendeltük. Legnagyobb intenzitással mindkét metaszármazék spektrumában a 80 ill.  $73\text{ cm}^{-1}$  sáveltolódások szerepelnek, az  $59\text{ cm}^{-1}$  viszont a m-klórfluorbenzol spektrumában nem volt azonosítható. További különbségként jelentkezik az, hogy a m-klórfluorbenzol spektrumában a  $73\text{ cm}^{-1}$  többszöröse nem jelentkezik, ezért felvetődött az a gondolat, hogy a  $2.80\text{ cm}^{-1}$  sáveltolódás nem az illető normálrezgés 2-2, hanem egy másik 1-1 átmenetéhez, a  $3.80\text{ cm}^{-1}$  pedig ugyancsak nem az egyik 3-3, hanem a két rezgés 1-1 átmeneteinek kombinációjához rendelendő. Ezt azonban el kellett vetni, mert az első kísérő sáv, tehát az 1-1 átmenet és a 0-0 sáv intenzitása között kicsiny a különbség, a feltételezett 2-2 és 3-3 átmenetek között azonban igen nagy. Ha utóbbi kettő között is csak az volna a különbség, hogy az egyik a  $80\text{ cm}^{-1}$  sáveltolódást produkáló rezgés 0-0, a másik pedig annak 1-1 átmenetével kapcsolódna, akkor sokkal kisebb volna közöttük az intenzitáskülönbség. Az egyes sávok jellemzése és értelmezése a következő (3. ábra)

2. táblázat

36418 $\text{cm}^{-1}$	(36424)	(-521)	i gy
36451	(36454)	(-411-80)	gy
36545	(36534)	(-411)	gy
36570	(36559)	(-306-80)	i gy
36600	{ (36605)	(-2.170)	gy
36640	{ (36639)	(-306)	i gy
36660			i gy
36634	(36684)	(-181-80)	gy
36701	(36705)	(-3.80)	gy
	(36701)	(-244)	
36725	(36726)	(-2.80-59)	gy
36741	(36745)	(-2.80-40)	gy
36764		(-181)	k



36789 cm <sup>1</sup>	(36785)	(-2.80)	i e
36807	(36806)	(-59-80)	k
36827	(36825)	(-40-80)	gy
36869	(36865)	(-80)	i e
36887	(36886)	(-59)	k
36906	(36905)	(-40)	gy
36927	(36926)	(151-170)	gy
36945		(-)	r e
37024	(37038)	(263-170)	k
37043	(37037)	(151-59)	gy
37065	(37066)	(201-80)	gy
37106	(37096)	(151)	k
37146		(201)	k
37174		(229)	k
37235		?	gy
37252		(307)	k
37288	(37287)	(422-80)	gy
37325	(37327)	(422-40)	i gy
37367		(422)	k
37391	(37396)	(611-2.80)	k
37475	(37476)	(611-80)	k
37496	(37497)	(611-59)	gy
37536			gy
37556		(611)	e
37616	(37616)	(831-2.80)	gy
37631		(686)	k
37695	(37696)	(831-80)	e
37724	(37725)	(961-181)	gy
37746	(37746)	(961-2.80)	e
37776		(831)	e
37825	(37826)	(961-80)	i e
37846	(37847)	(961-59)	gy
37364	(37866)	(961-40)	gy
37907	(37906)	(961)	i e
37948		(1003)	k
37978		(1033)	k
38022		?	gy

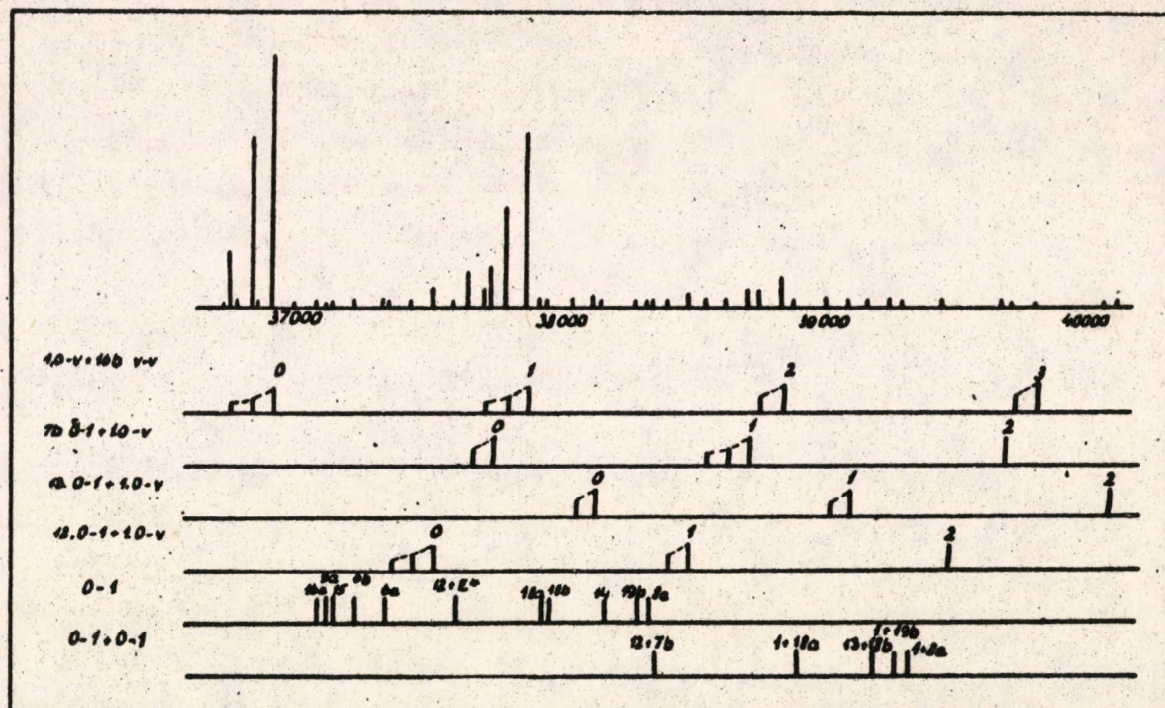


38055 cm <sup>-1</sup>		(1110)	gy
38078	(38077)	(1212-80)	k
38100	(38107)	(961+201)	gy
38140		?	i gy
38157	(38167)	{ (1212)	e
		{ (2.611)	
38192		(1247	k
38210	(38213)	(961+307)	gy
38235	(38242)	(611+686)	gy
38315		(1370)	k
38362		(1417)	k
38382	(38387)	(611+831)	k
38434	(38437)	(961+611-80)	k
38515	(38517)	(961+611)	e
38579	(38577)	(961+831-2.80)	k
38592	(38592)	(961+686)	i gy
38655	(38657)	(961+831-80)	k
38701	(38707)	(2.961-2.80)	i gy
38716		?	i gy
38737	(38737)	(961+831)	e
38732	(38737)	(2.961-80)	e
38868	(38867)	(2.961)	e
38909	(38909)	(961+1003)	k
38939	(38939)	(961+1033)	gy
38953	(38953)	(961+1212-2.80)	gy
38987	(38988)	(1212+831)	gy
39018	(39016)	(961+1110)	gy
39039	(39038)	(961+1212-80)	k
39122	(39118)	(961+1212)	k
39160	(39160)	(1212+1003)	gy
39193	(39190)	(1212+1033)	k
39246	(39243)	(961+1417-80)	i gy
39273	(39276)	(961+1370)	k
39325	(39323)	(961+1417)	k
39373	(39369)	(2.1212)	i gy
39397	(39398)	(2.961+611-80)	gy
39475	(39478)	(2.961+611)	k



39485 cm <sup>-1</sup>	(39473)	(2.961+686-80)	i gy
39502		?	i gy
39517		?	gy
39565	(39553)	(2.961+686)	gy
39618	(39618)	(2.961+831-80)	gy
39660	(39668)	(3.961-2.80)	gy
39699	(39698)	(2.961+831)	k
39742	(39748)	(3.961-80)	k
39829	(39828)	(3.961)	k
39865	(39870)	(2.961+1003)	gy
39900	(39900)	(2.961+1033)	gy
39950	(39949)	(961+1212+831)	gy
39996	(39999)	(2.961+1212-80)	gy
40032		?	gy
40083	(40079)	(2.961+1212)	k
40123	(40121)	(961+1212+1003)	k
40154	(40151)	(961+1212+1033)	gy
40229		?	gy
40285	(40284)	(2.961+1417)	gy
40440	(40439)	(3.961+611)	gy
40530	(40529)	(2.961+2.831)	gy
40570	(40579)	(3.961+831-80)	gy
40619	(40629)	(4.961-2.80)	i gy
40658	(40659)	(3.961+831)	gy
40700	(40709)	(4.961-80)	gy
40787	(40789)	(4.961)	gy
40830	(40831)	(3.961+1003)	gy
40864	(40861)	(3.961+1033)	gy
40910		?	gy
40993		?	gy





3. ábra

A meta-brómfluorbenzol skematikus ultraibolya gőzspektruma  
és a spektrum szerkezete

#### A normálfrekvenciák hozzárendelése normálrezgésekhez

A m-brómfluorbenzol szigorúan a  $C_s$  szimmetriacsoportba tartozik, és mindegyik atomja önálló szimmetriahelyzetet képvisel. Mivel valamennyi benne fekszik a molekula síkjában, a síkszimmetrikus rezgésekben két-két, a síkra antiszimmetrikus rezgésekben pedig egy-egy szabadsági fokuk van. Ha levonjuk a három-három nem valódi rezgést, akkor huszonegy  $a'$  és kilenc  $a''$  rezgéshez jutunk.



Az  $a_1'$  szimmetriájú rezgéseket a m-difluorbenzol  $a_1$  és  $b_1$  szimmetriájú rezgéseiből kell leszámaztatni. Ezen belül további felvilágosításokat kaphatunk az ultraibolya gőzspektrumtól, a Harris és munkatársai [17] által vizsgált m-klórfluorbenzol besorolásaitól és az infravörös gőzspektrum sávalakjaitól. Az ultraibolya gőzspektrumban ismét azt vehetjük tekintetbe, hogy nagyrészt csak két azonos halogén esetén szimmetrikus rezgések átmenetei fordulnak elő nagyobb intenzitással, kivéve az aszimmetrikus C-Br vegyértékrezgést - a p-klórfluor- és p-brómfluorbenzol ultraibolya spektrumának analógiájára [21] -, amennyiben különböző halogének esetén a két C-X vegyértékrezgés C-F és C-Cl illetve C-Br rezgésekre hasad fel, melyek hasonló szimmetriájúak. A m-brómfluorbenzol ultraibolya spektrumában négy frekvencia jelenik meg erős kombinációkban, 1212, 961, 831 és 611  $\text{cm}^{-1}$ -el. A harmadik kivételével a többi hármat az 1219, 1002 és 681  $\text{cm}^{-1}$ -es alapfrekvenciákkal lehet azonosítani azok Raman-aktivitása alapján (az infravörös spektrumban 1220, 1003 és 681  $\text{cm}^{-1}$ ). A két halogén hasonlósága által okozott effektus a Raman-spektrumban is jelentkezik, ahol az  $a_1$  pszeudoszimmetriájú rezgések általában erősebb vonalakat eredményeznek. A három kiválasztott  $a_1$  szimmetriájú alapfrekvencia minden valószínűség szerint a m-difluorbenzol frekvenciái közül 1286, 1008 és 735  $\text{cm}^{-1}$ -nek felel meg [10,19,20]. Ezek szerint az 1220  $\text{cm}^{-1}$  C-F vegyértékrezgéshez (ezt bizonyítja az elektrongerjesztéskor bekövetkező kis frekvenciaváltozás is<sup>\*</sup>), az 1003  $\text{cm}^{-1}$

---

\* A C-F vegyértékrezgés frekvenciája gerjesztett elektronállapotban általában alig változik. Így a fluorbenzol esetében 1220  $\text{cm}^{-1}$ -ről 1218  $\text{cm}^{-1}$ -re [24,26], a p-difluorbenzolban 1245-ről 1253-ra [24] (!), a m-difluorbenzolban 1286-ről 1275-re [20], a p-klórfluorbenzolban 1246-ről 1228-ra [18], a p-brómfluorbenzolban 1228-ről 1223-ra [21], a m-klórfluorbenzolban 1228-ről 1217-re, az o-klórfluorbenzolban pedig 1267  $\text{cm}^{-1}$ -ről 1249  $\text{cm}^{-1}$ -re [18]. Ez úgy értelmezhető, hogy a gerjesztett állapotban fellazult  $\pi$ -elektronfelhőre fokozottabban érvényesül a fluoratomok elektronszívása, és ennek következtében a C-F kötés erőssége átlagban nem változik. Összhangban van ezzel a megállapítással az a tapasztalat, hogy a C-Cl és C-Br kötéssel kapcsolatosan hasonló jelenség nem észlelhető.



a lélegzőrezgéshez (ez adja az ultraibolya spektrumban a legerősebb szériát), a  $681\text{ cm}^{-1}$  pedig C-CX-C radiális rezgéshez rendelhető.

Erős, illetve közepesen erős Raman-vonalak jelentkeznek még  $3078$ ,  $1598$ ,  $1595$ ,  $1059$ ,  $528$ ,  $411$ ,  $306$ ,  $244$ ,  $191$  és  $170\text{ cm}^{-1}$ -nél. A sikszimmetrikus rezgések között négy C-H vegyérték-, öt C-C vegyérték, két C-X vegyérték, négy C-H deformációs, egy lélegző, három C-C deformációs és két C-X deformációs rezgésnek kell lennie. (4. ábra)

### 3. táblázat

A benzol normálrezgéseinek szimmetriája a  
C<sub>s</sub> és C<sub>2v</sub> osztályokban

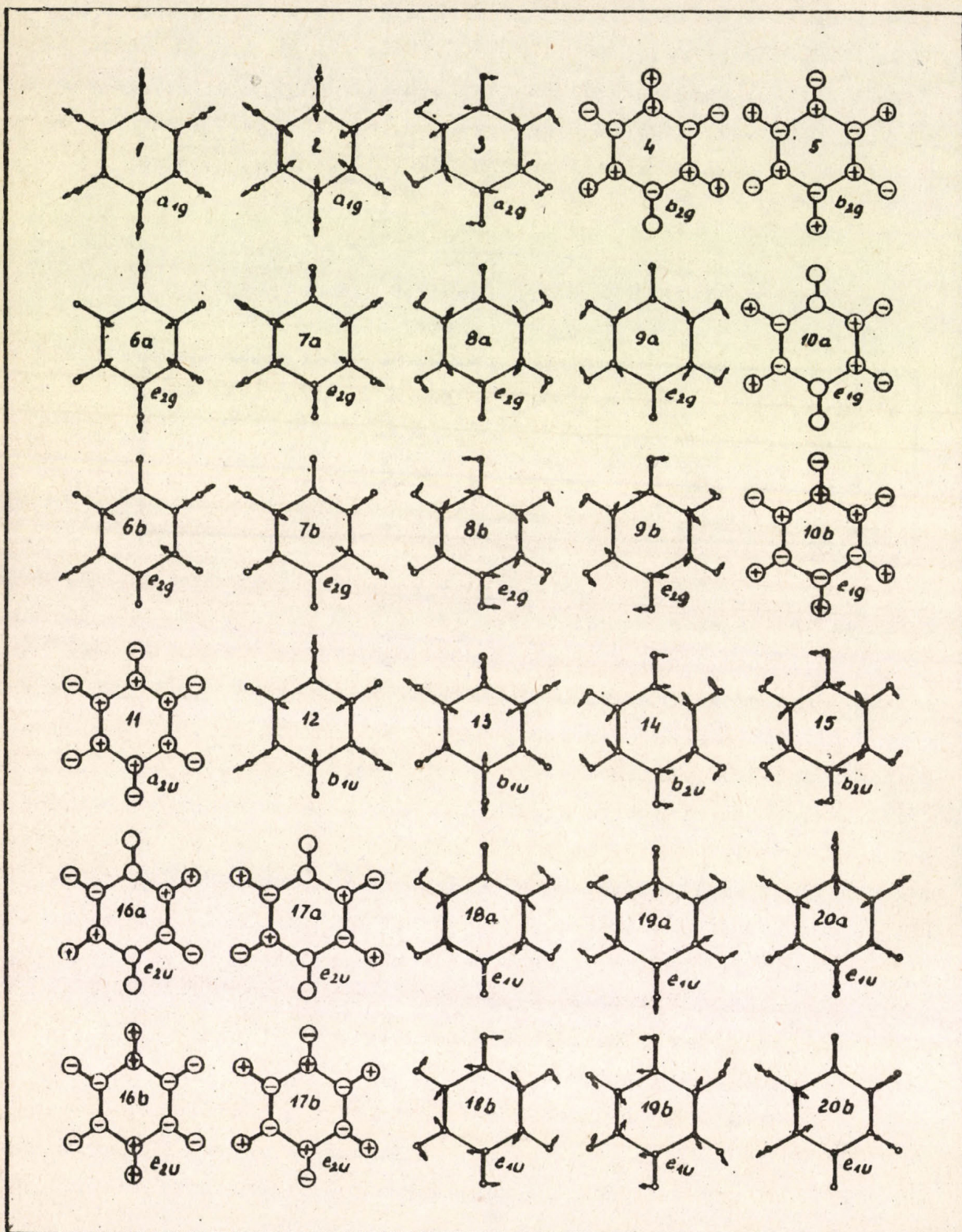
a'	a <sub>1</sub>	1., 2., 6a, 7a, 8a, 9a, 12., 13., 18a, 19a, 20a
	b <sub>1</sub>	3., 6b, 7b, 8b, 9b, 14., 15., 18b, 19b, 20b
a''	a <sub>2</sub>	10a, 16a, 17a
	b <sub>2</sub>	4., 5., 10b, 11., 16b, 17b

A négy C-H vegyértékrezgéshez a már említett  $3078\text{ cm}^{-1}$ -es Raman-frekvencián kívül a nem túlságosan gyenge infravörös  $3185$ , továbbá a kombinációkban sűrűn előforduló  $3097$  és  $3035\text{ cm}^{-1}$  frekvenciákat rendeltük. Ugyanez a frekvencia- és intenzitás-menete a m-klórfluorbenzol négy C-H vegyértékrezgésének is, Harris és munkatársai [17] értelmezése alapján. A C-H vegyértékrezgések közül kisebb frekvenciájúak azok a rezgések, melyekben mindhárom szomszédos hidrogénatom hasonló amplitudóval rezeg (a benzol 2. és 7a rezgése), nagyobb frekvenciájúak azok, melyekben a nagyobb amplitudóval rezgő hidrogének nem szomszédosak (a benzol 20a és 20b rezgése)\*. Utóbbi kettő között az infravörös intenzitás alapján tehetünk különbséget, amennyiben a 20a rezgésben nagyobb az elektromos momentum váltakozása. Ugyanakkor a nagy Raman-intenzitás alapján a  $3078\text{ cm}^{-1}$  a 2. normálrezgéshez rendelhető, mivel ebben a polarizálhatóság váltakozása nagyobb.

Az öt C-C vegyértékrezgés frekvenciája a m-difluorbenzolban  $1621$ ,  $1608$ ,  $1493$ ,  $1446$  és  $1265\text{ cm}^{-1}$ . Legutolsó a benzol 19a normálrezgésének felel meg, melynek frekvenciája a p-difluorbenzolban  $1225$ , de

\* A három szomszédos hidrogénatom amplitudóirányai: 2. rezgés: +++, 7a: +-, 20a: 0+0, viszont p-helyzetben -, 20b: +0-.



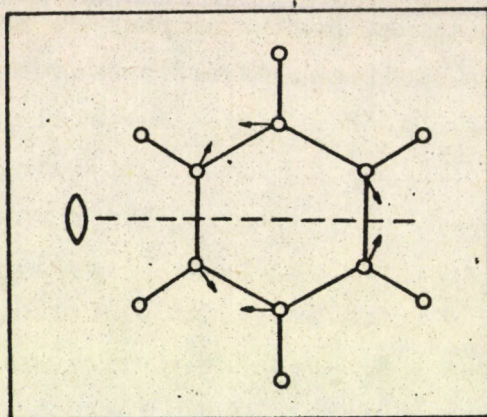


4. ábra  
A benzol normálrezgései



a p-klórfluorbenzolban  $1490$ , a p-brómfluorbenzolban pedig  $1485\text{ cm}^{-1}$ -nek adódott. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a klórnak és brómnak lényegesen kisebb -I effektusa lévén, amit még tovább csökkent az orto-helyzetre ható +T hatás is, a nagyobb frekvenciát a megfelelő kötések difluorbenzolhoz képest nagyobb erőállandója okozza. Itt is hasonló jelenségre kell számítani, vagyis arra, hogy a benzol 19a normálrezgésének a m-difluorbenzolhoz képest nő a frekvenciája. Látszólag ellentmond ennek az, hogy  $1265\text{ cm}^{-1}$ -nél erős infravörös sáv jelentkezik, melyet semmiképpen sem ajánlatos az ebben a frekvenciatartományban még várható és a benzol 3. normálrezgésének megfelelő C-H deformációs rezgéssel azonosítani, mivel ez a rezgés valamennyi benzolszármazék infravörös és Raman-spektrumában csak igen gyenge sávokat, illetve vonalakat eredményez. Következésképpen az  $1265\text{ cm}^{-1}$ -t (a m-klórfluorbenzol spektrumában  $1263\text{ cm}^{-1}$ ) C-C vegyertekrezgéshez kell rendelnünk. Felületesen járunk azonban el, ha ezt a benzol 19a rezgéséhez rendelnők, figyelemmel kell ui. lennünk a következő jelensegekre: 1. a benzol 14. normálrezgésének megfelelő vibráció frekvenciája a fluorbenzolban  $1534$ , a p-difluorbenzolban  $1525$ , a p-klórfluorbenzolban  $1430$ , a p-brómfluorbenzolban  $1429\text{ cm}^{-1}$ , a benzol  $1648\text{ cm}^{-1}$ -es frekvenciájával szemben [19,20]. A rezgés frekvenciája tehát érzékeny a szubsztituens tömegére, bár a tapasztalat alapján a klór kicserélése brómra már nem befolyásolja a frekvenciát. A paradiszubsztituált benzolokban egy fluor kicserélése klórral a frekvencia  $95\text{ cm}^{-1}$ -es csökkenését eredményezi. Kérdés azonban, indokolt-e a m-difluorbenzol  $1493\text{ cm}^{-1}$ -es frekvenciájához képest a  $230\text{ cm}^{-1}$ -nyi frekvenciacsökkenés? 2. Az o-diklórbenzol ultraibolya gőzspektrumában a legerősebb széria sávtávolsága  $1089\text{ cm}^{-1}$  [28] gerjesztett állapotban, melyhez alapállapotban valószínűleg a Ramanban igen erős  $1129\text{ cm}^{-1}$ -es frekvencia tartozik [4]. C-H rezgések az ultraibolyában nem adnak erős szériákat, tiszta C-Cl frekvenciának az  $1129\text{ cm}^{-1}$  tulságosan nagy, sőt a lélegző rezgésnek sem lehet ekkora frekvenciája. Következésképpen itt egy C-C vegyértékrezgésnek kell a para- és meta-származék spektrumával ellentétben megjelennie. Ez viszont nem lehet más, mint a benzol 14. normálrezgése, mely nem teljesen szimmetrikus a mono-, valamint a para- és meta-diszubsztitúcióban, de az orto-diszubsztitúcióban ( $C_{2v}^x$  osztály) teljesen szimmetrikus (5. ábra), sőt a benzolban azonos szimmetriatípus-hoz tartozik, mint a gyűrű  $\pi$ -elektronrendszere a szóbanlevő gerjesztett állapotban ( $B_{2u}$ ). Ez utóbbi körülmény megindokolja az ultraibolya





5. ábra

## A benzol 14 sz. normálrezgése

széria nagy intenzitását, az  $1129\text{ cm}^{-1}$ -es frekvencia pedig illusztrálja a rezgés frekvenciaérzékenységét a szubsztituens tömegére egészen klórig. Ezek szerint az  $1595$  és  $1583\text{ cm}^{-1}$ -es infravörös sávokat és Raman-vonalakat a benzol 8. rezgéspárjához (a m-difluorbenzol analógiájára a nagyobb frekvenciát rendeljük a 8b rezgéshez), az  $1400$  és  $1500\text{ cm}^{-1}$  között megjelenő erős infravörös sávokat pedig a 19. rezgéspárhoz rendelhetjük. A kettő között különbséget a m-klórfluorbenzol infravörös gőzspektruma alapján tehetünk, amennyiben a m-brómfluorbenzol  $1433\text{ cm}^{-1}$ -es frekvenciájának megfelelő  $1434\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő sávnak tipikus A-konturja van [17], azonkívül a m-brómfluorbenzol Raman-spektrumában csak a nagyobb frekvencia jelentkezik. A 19a rezgésnek megfelelő  $a_1$  pszeudoszimmetriában az átmeneti momentum iránya a két C-X vegyértékirány szögfelezője, a legkisebb tehetetlenségi nyomaték tengelye viszont erre merőleges. Ezért az  $a_1$  pszeudoszimmetriájú sávok B-, a  $b_1$  pszeudoszimmetriájúak pedig A-konturral rendelkeznek [29]. Az, hogy az A-konturu, tehát nem teljesen szimmetrikus rezgés nem azonosítható a Ramanspektrumban, megfelel annak az ismert ténynek, hogy csak a teljesen szimmetrikus rezgéseknek vannak intenzív Raman vonalai.

A négy C-H deformációs rezgés frekvenciája a m-difluorbenzolban  $1339$ ,  $1158$ ,  $1123$  és  $1066\text{ cm}^{-1}$  [10,19,20]. Kézenfekvően megfeleltethetők ezeknek az  $1295$ ,  $1156$ ,  $1083$  és  $1063\text{ cm}^{-1}$ -es frekvenciák. A két kisebb frekvencia a benzol 18. rezgéspárjához rendelhető, az  $1083\text{ cm}^{-1}$  az A-kontur alapján a 18b, az  $1063\text{ cm}^{-1}$  pedig a 18a rezgéshez. A változatlan frekven-



ciatartomány alapján a legelsőt a benzol 3., a másodikat pedig a benzol 9b rezgéséhez rendelhetjük.

Az egyik C-X, éspedig a C-F vegyértékrezgésről már volt szó. A másik frekvenciája a m-difluorbenzolban  $954\text{ cm}^{-1}$  [10,19,20], melynek nyilvánvalóan megfelel a m-brómfluorbenzol spektrumában a  $883\text{ cm}^{-1}$ -es igen erős infravörös sáv. Ez tartozik ezek szerint a C-Br vegyértékrezgéshez, melynek kapcsolódva a gyűrű lélegző mozgásával, erős sávként kell az ultraibolya spektrumban is megjelennie. Teljesen megfelel a várakozásnak az ultraibolya spektrumban a  $831\text{ cm}^{-1}$ -es gerjesztett állapotú frekvencia, mely kombinációkban is erős sávokat eredményez.

A három C-C deformációs rezgés frekvenciája a m-difluorbenzolban  $735$ ,  $524$  és  $514\text{ cm}^{-1}$ , illetve az elsőt és harmadikat tömegérzékenysége miatt C-CX-C radiális rezgésnek kell minősíteniünk. Az elsőt már azonosítottuk a  $681\text{ cm}^{-1}$ -es közepes erősségű Raman-vonallal, a másik kettőt az  $521$ ,  $411$ ,  $306$  és  $244\text{ cm}^{-1}$  frekvenciák közül kell kiválasztani. Ez a kettő a benzol 6. rezgéspárjának felel meg. A 6a normálrezgés frekvenciája a benzolban  $606$ , a monofluorbenzolban  $519$  [30], a p-difluorbenzolban  $451$  [31], a többi para- diszubsztituált származékban még kisebb, a m-difluorbenzolban azonban  $524\text{ cm}^{-1}$  [19,20]. Ez megfelel annak a képnek, hogy a  $C_{2v}$  osztály szimmetriatengelyében fekvő szénatomok nagyobb amplitudóval rezegnek, mint a többiek, ezért para-diszubsztitúcióban a frekvencia érzékenyebb a tömegre. Ezzel szemben a 6b rezgés frekvenciája (4.ábra) a para-diszubsztitúcióban érzéketlen, a meta-diszubsztitúcióban viszont érzékeny a szubsztituens tömegére. A felsorolt négy frekvencia közül a fennmaradó kettő C-X deformációs rezgésekhez tartozik, melyeknek frekvenciája a p-brómfluorbenzolban  $416$  és  $323\text{ cm}^{-1}$  [21]. Ezek alapján az  $521\text{ cm}^{-1}$ -t csak a benzol 6a rezgéséhez rendelhetjük. A többi három frekvencia besorolásában a következő tényt kell figyelembe vennünk: A két C-X deformációs rezgés frekvenciája között a különbség a p-difluorbenzolban  $157\text{ cm}^{-1}$ , a p-klórfluorbenzolban  $85\text{ cm}^{-1}$ , a p-brómfluorbenzolban  $93\text{ cm}^{-1}$ , a m-difluorbenzolban pedig  $127\text{ cm}^{-1}$  [19,20]. Ebből nemcsak az következik, hogy az azonos tömegű halogének esetén az erősebb csatolás következtében nagyobb a frekvencia felhasadása, hanem az is, hogy a két C-X rezgés nem választható el C-F és C-Cl illetve C-Br rezgésre, tekintettel arra, hogy a nagyobb frekvenciájú rezgés frekvenciája is monoton csök-



ken a nagyobb tömeg szubsztitúciójával (p-difluorbenzol 507, p-klórfluorbenzolban 422, a p-brómfluorbenzolban  $416\text{ cm}^{-1}$ ). A m-klórfluorbenzol spektrumában Harris és munkatársai [17]  $410\text{ cm}^{-1}$ -nél izotóphatást észleltek, aminek alapján a frekvenciát C-X rezgéshez rendelhetjük. A másik C-X rezgés frekvenciája a m-klórfluorbenzol esetében  $262\text{ cm}^{-1}$  [19,20]. Eszerint nem várható, hogy a m-brómfluorbenzolban a  $411\text{ cm}^{-1}$  C-X rezgéshez tartozzék, mert ez azt jelentené, hogy a klór kicserélése brómmal növeli egy C-X rezgés frekvenciáját! Ezért a két C-X deformációs rezgéshez a 306 és  $244\text{ cm}^{-1}$  frekvenciákat célszerű rendelni. Felvetődik azonban az a kérdés, hogy miért okoz a klór kicserélése brómmal a meta-diszubsztitúcióban  $104\text{ cm}^{-1}$  frekvenciacsökkenést, amikor a p-klórfluor- és p-brómfluorbenzol megfelelő rezgésének frekvenciái között csak  $6\text{ cm}^{-1}$  különbség van. Ezt azzal lehet magyarázni, hogy a meta-származékokban a két halogén közelebb van egymáshoz, tehát a kölcsönhatás is nagyobb, azaz a két rezgést még kevésbé lehet C-F és C-Cl illetve C-Br jellege alapján szétválasztani. Mindezek alapján a benzol 6b rezgésének frekvenciája  $411\text{ cm}^{-1}$  a m-brómfluorbenzol molekulában. A hozzárendeléseket az orto-diszubsztituált származékok normálfrekvenciáinak analízise alátámasztja, amennyiben a nagyobb frekvenciájú C-X deformációs rezgés frekvenciakülönbsége a klórfluor- és brómfluorbenzol között ugyancsak nagy,  $97\text{ cm}^{-1}$ , más besorolás viszont egyáltalán nem adható, mivel az o-brómfluorbenzolban a benzol 6b rezgésének megfelelő frekvencia  $98\text{ cm}^{-1}$ -el nagyobb, mint az o-klórfluorbenzol szóbjághető C-X deformációs rezgéséé!

A kilenc  $a''$  rezgés között három  $a_2$  és hat  $b_2$  pszeudoszimmetriájú. A halogének hasonló jellege itt abban jelentkezik, hogy a  $C_{2v}$  osztályban infravörösinaktív  $a_2$  rezgések itt is igen gyengék az infravörös spektrumban, illetve az erős C-sávokat kivétel nélkül  $b_2$  pszeudoszimmetriájú rezgésekhez kell rendelnünk. Erős C-sávok fordulnak elő 858, 775, 671 és  $444\text{ cm}^{-1}$ -nél. A  $b_2$  pszeudoszimmetriában három C-H, két C-C és egy C-X merőleges rezgés fordul elő. A m-difluorbenzol megfelelő frekvenciái 862, 853, 769, 672, 478 és  $235\text{ cm}^{-1}$  [10,19,20]. Ezek közül a m-difluorbenzol spektrumában is erős sávként jelentkezik a középső négy frekvencia, melyeket tehát minden további megfontolás nélkül a m-brómfluorbenzol négy C-sávjával azonosíthatunk. Az első kettő C-H rezgés, melyeknek frekvenciája a benzolban 849 (10b), illetve  $671\text{ cm}^{-1}$  (11). Utóbbi az un. ernyőrezgés, melynek frekvenciája sok benzol-



származék infravörös spektrumának tanulmányozása alapján három szomszédos szubsztituátlan hidrogén esetén (meta-di- és vicinális tri-szubsztitució) 760 és  $800\text{ cm}^{-1}$  közé esik [32]. a  $671\text{ cm}^{-1}$  merőleges vázrezgéshez, a  $444\text{ cm}^{-1}$  pedig C-X rezgéshez rendelhető. A m-difluorbenzol  $235\text{ cm}^{-1}$  frekvenciáját a m-brómfluorbenzol  $170\text{ cm}^{-1}$ -es Raman vonalával azonosíthatjuk a következők alapján: Az ultraibolya spektrumban 0-1 átmenetben megjelenik egy  $151\text{ cm}^{-1}$  gerjesztett elektronállapotú frekvencia. Az elektronátmenet szimmetriája  $B_1$  (a  $C_{2v}$  osztályban), melyel számottevő intenzitással  $b_2$  rezgési pszeudoszimmetria nem kombinálódhatik. A  $151\text{ cm}^{-1}$  tehát  $a_2$  pszeudoszimmetriához rendelendő, mely rezgés alapfrekvenciája a két legkisebb frekvencia közül nem lehet  $170\text{ cm}^{-1}$ , hanem csak  $191\text{ cm}^{-1}$ , mivel a kísérő sávok között  $19\text{ cm}^{-1}$  eltolódás nem észlelhető,  $40\text{ cm}^{-1}$  azonban igen. Ugyanez a jelenség fordul elő a m-klórfluorbenzol ultraibolya spektrumában is [18], amennyiben a megfelelő 0-1 átmenet sávtávolsága a 0-0 sávtól  $202\text{ cm}^{-1}$ , a két legkisebb alapfrekvencia  $245$  és  $191\text{ cm}^{-1}$ , tehát a  $202\text{ cm}^{-1}$ -es gerjesztett elektronállapothoz tartozó érték csak a  $245\text{ cm}^{-1}$ -hez rendelhető, annál is inkább, mivel  $43\text{ cm}^{-1}$  eltolódással számos kísérő sávot találunk. Eszerint itt a nagyobb frekvencia  $a_2$ , a kisebbik  $b_2$  pszeudoszimmetriához tartozik. A harmadik C-H rezgés frekvenciáját a folyadék infravörös spektrumában a  $883\text{ cm}^{-1}$ -es sávtól takart, de a gőzspektrumban jól kivehető struktúra alapján azonosítható  $897\text{ cm}^{-1}$ -es gyenge sávhoz rendelhetjük.

A három  $a_2$  pszeudoszimmetria megfelelő frekvenciáit a Raman-spektrumban, illetve az igen gyenge infravörös sávok között kell keresnünk. A m-difluorbenzol  $a_2$  frekvenciái  $879$ ,  $599$  és  $251\text{ cm}^{-1}$  [10]. A m-brómfluorbenzol megfelelő rezgéseire a  $809$  és  $485\text{ cm}^{-1}$ -es gyenge infravörös sávot, valamint a  $191\text{ cm}^{-1}$ -es Raman-vonalat választottuk. Első C-H, második C-X, harmadik C-C merőleges rezgésnek felel meg.

A  $B_1$  szimmetriájú elektronátmenetben a legtöbb sávhoz tartozó totális függvény megtartja a  $B_1$  szimmetriát. Így a nem teljesen szimmetrikus rezgések kombinációiból is  $B_1$  pszeudoszimmetria áll elő a következő esetekben: -2.170, és 263-170. A totális átmeneti függvény  $A_1$  pszeudoszimmetriával rendelkezik a 151-170 átmenetben. A kísérő sávokhoz tartozó alapfrekvenciát itt is a relatív intenzitások hőmérsékletfüggéséből lehetett megbecsülni [18].



A m-brómfluorbenzol alapfrekvenciái a következők (zárójelben a benzol, m-difluorbenzol és m-klórfluorbenzol megfelelő rezgéseinek frekvenciái):

4. táblázat

a'	3185 cm <sup>-1</sup>	(3080, 3096, 3195)	$\nu$ C-H	20a
	3097	(3080, 3096, 3095)	$\nu$ C-H	20b
	3075	(3062, 3086, 3082)	$\nu$ C-H	2.
	3035	(3047, 3049, 3030)	$\nu$ C-H	7a
	1595	(1596, 1621, 1600)	$\nu$ C-C-C	8b
	1583	(1596, 1608, 1596)	$\nu$ C-C	8a
	1475	(1485, 1265, 1478)	$\nu$ C-C-C	19a
	1433	(1485, 1446, 1434)	$\nu$ C-C	19b
	1295	(1340, 1339, 1295)	$\delta$ C-H	3.
	1265	(1648, 1493, 1263)	$\nu$ C-C	14.
	1220	(3060, 1286, 1228)	$\nu$ C-F	13.
	1156	(1178, 1158, 1155)	$\delta$ C-H	9b
	1083	(1037, 1123, 1084)	$\delta$ C-H	18b
	1063	(1037, 1066, 1060)	$\delta$ C-H	18a
	1003	( 992, 1008, 1002)	lélegző	1.
	883	(3047, 954, 892)	$\nu$ C-Br(lélegző)	7b
	681	(1010, 735, 683)	$\delta$ C-C-C(C-CF-C)	12.
	521	( 606, 524, 517)	$\delta$ C-C-C	6a
	411	( 606, 514, 476)	$\delta$ C-C (C-CBr-C)	6b
	306	(1110, 458, 410)	$\delta$ C-X kaszáló	15.
	244	(1178, 331, 262)	$\delta$ C-X ollózó	9a
a''	897	( 975, 862, 888)	$\gamma$ C-H	17b
	858	( 849, 879, 862)	$\gamma$ C-H	10b
	809	( 849, 853, 818)	$\gamma$ C-H	10a
	775	( 671, 769, 774)	$\gamma$ C-H(ernyő)	11.
	671	( 703, 672, 673)	$\gamma$ C-C-C	4.
	485	( 975, 599, 483)	$\gamma$ C-X torziós	17a
	444	( 985, 478, 443)	$\gamma$ C-X bólogató	5.
	191	( 405, 251, 245)	$\gamma$ C-C (C-CX-C)	16a
	170	( 405, 235, 191)	$\gamma$ C-C-C (C-CX-C)	16b



Az ultraibolya gőzspektrum sávtávolságainak a következő normálrezgések átmenetei felelnek meg (a benzol megfelelő normálrezgésének sorszámával jelölve):

5. táblázat

-521 cm <sup>-1</sup>	B <sub>1</sub>	6a 1-0
-411	A <sub>1</sub>	6b 1-0
- 80	B <sub>1</sub>	16b 1-1 (90-170)
-306	A <sub>1</sub>	15. 1-0
-170	-	16b 1-0
-181	B <sub>1</sub>	5. 1-1 (263-444)
-244	B <sub>1</sub>	7a 1-0
- 59	B <sub>1</sub>	17a 1-1 (426-485)
- 40	B <sub>1</sub>	16a 1-1 (151-191)
151	B <sub>2</sub>	16a 0-1
263	-	5. 0-1
201	B <sub>1</sub>	7a 0-1
229	A <sub>1</sub>	15. 0-1
307	A <sub>1</sub>	6b 0-1
422	B <sub>1</sub>	6a 0-1
611	B <sub>1</sub>	12.0-1
831	A <sub>1</sub>	9b 0-1
686	B <sub>1</sub>	12. 0-1 + inverzió
961	B <sub>1</sub>	1. 0-1
1003	B <sub>1</sub>	18a 0-1
1033	A <sub>1</sub>	18b 0-1
1110	A <sub>1</sub>	7b 0-1
1212	B <sub>1</sub>	13. 0-1
1247	A <sub>1</sub>	14. 0-1
1370	B <sub>1</sub>	19a 0-1
1417	B <sub>1</sub>	8a 0-1



### Általános észrevételek

A meta-helyzetben diszubsztituált benzolszármazékokban a lélegzőrezgés frekvenciája nagyobb, mint a para-diszubsztituált benzolokban és hasonló a monoszubsztituált benzolokéhoz. Említettük már, hogy a szubsztituált benzolok normálrezgései között vannak C-CX-C radiális típusok is, melyekben tehát az egyik szén együtt rezeg a szubsztituenssel. Monoszubsztitúció esetén két ilyen rezgés van (a benzol 6a és 12. normálrezgése), diszubsztitúcióban kettő vagy három, aszerint, hogy van-e a gyűrűben olyan trigonális szimmetriájú szénatomhármas, melyek egyike sincs szubsztituálva nehéz atommal. Ilyen az 1-monoszubsztitúcióban és az 1,3-diszubsztitúcióban a 2,4,6-helyzetű szénatomhármas. A para- és orto-diszubsztitúcióban ilyen nincs. A szubsztituált benzolok lélegzőrezgésében a 2,4,6-helyzetű szénatomok rezegnek nagyobb amplitudóval [33], azaz mono- és meta-diszubsztitúcióban a szubsztituálatlan szénatomok, tehát ezekben a származékokban a lélegzőrezgés frekvenciája alig változik. Azonos halogénnel szubsztituált para- és orto-származékokban nincs értelme megkülönböztetni a két szénatomhármas, tehát a két atomcsoport amplitúdói nem különböznek. A különbség a lélegző és a benzol 12. normálrezgése között ilyen esetben az, hogy előbbiben a két CX csoport azonos, utóbbiban ellenkező fázisban rezeg. Vegyes para-diszubsztitúció esetén már megkülönböztethető a két szénatomhármas, amennyiben a vibrációs spektrumok tanulmányozása alapján megállapítható, hogy a lélegzőrezgésben az az atomhármas rezeg nagyobb amplitudóval, amelyiken a könnyebb halogén helyezkedik el. Ezekben az esetekben a lélegzőrezgés C-CF-C, a benzol 12. normálrezgésének megfelelő vibráció pedig C-CCl-C, illetve C-CBr-C típusu. A benzol 6a normálrezgését illetően megállapítható, hogy mivel az eredeti normálkoordináták szerint az 1,4-helyzetű szénatomok kétszeres amplitudóval rezegnek (4. ábra) a frekvenciát az 1,4-helyen szubsztituált halogének csökkentik lényegesen. Így a mono- és para-diszubsztitúcióban a frekvencia fokozatosan csökken a nehezebb atomok helyettesítésével.

Meta-diszubsztitúció esetén a két C-CX-C rezgés a benzol 12. és 6b normálrezgésének felel meg. Azonos halogénnel szubsztituálva az elsőben a két CX csoport azonos, a másodikban ellenkező fázisban rezeg (4. ábra). Különböző halogének esetén az első C-CF-C, a második C-CCl-C illetve C-CBr-C típus. Ezek illusztrálására szerepeljen a következő táblázat:



6. táblázat

	1.	12.	6a	6b
Benzol [22]	992	1010	606	606
Fluorbenzol [30]	1009	806	520	615
Klórbenzol [30]	1003	701	415	616
Brómbenzol [30]	1001	669	314	615
P-difluorbenzol [31]	859	740	451	635
P-diklórbenzol [34]	747	546	330	628
P-dibrómbenzol [34]	708	429	218	623
P-klórfluorbenzol [35]	815	680	376	639
P-brómfluorbenzol [35]	810	596	290	627
M-difluorbenzol [10]	1008	735	524	514
M-klórfluorbenzol [17]	1002	683	517	476
M-brómfluorbenzol	1003	681	521	411

2. A C-X rezgések átlagos frekvenciája kisebb, mint a para-diszubsztitúcióban. A p-brómfluorbenzol C-X vegyértékrezgéseinek frekvenciája 1231 és 1064  $\text{cm}^{-1}$  [21], a m-brómfluorbenzoléi 1220 és 383  $\text{cm}^{-1}$ , a síkban deformációs rezgések frekvenciája a para-származékban 416 és 323  $\text{cm}^{-1}$ , a meta-származékban 306 és 244  $\text{cm}^{-1}$ , a merőleges rezgésekéi para-diszubsztitúcióban 753 és 498  $\text{cm}^{-1}$ , meta-diszubsztitúcióban 485 és 444  $\text{cm}^{-1}$ . Ez részben azzal magyarázható, hogy meta-helyzetben a két C-X kötés nincs egymással konjugációban, illetve azzal, hogy a halogének meta-helyzetből elektronokat szívnak el, para-helyzetben viszont a +T effektus következtében parciális elektrontöbbletet hoznak létre.

3. A frekvenciákat összehasonlítva a m-klórfluorbenzol frekvenciáival, megállapítható, hogy a klór kicserélése brómmal néhány rezgés kivételével alig befolyásolja azokat. Ez a vegyérték- és merőleges C-X rezgések esetében azzal magyarázható, hogy a brómatom +T hatása nagyobb mértékben érvényesül a kisebb -I effektus miatt, és ennek folytán a C-Br kötés rendje az aromás magon nagyobb, mint a C-Cl kötésé. Ez kompenzálja a tömegekben jelentkező különbséget. Csökken viszont a frekvencia a síkban deformációs C-X és többé-kevésbé a merőleges vágrezgéseknél. A +T effektus ui. főleg  $\pi$ -elektronsűrűséget



növeli a kötésben, ez pedig kevésbé befolyásolja a  $\pi$ -síkra merőleges, tehát oldalirányú rezgés frekvenciáját, a rezgő tömeg viszont annál inkább. A merőleges vázrezgések némelyikében a brómatom együtt rezeg a szénnel, tehát a frekvencia csökken (16a, 16b).

### Summary

The infrared and Raman-spectrum of m-bromofluorobenzene were investigated in liquid state and the infrared and ultraviolet spectra in vapour phase. The assignments of the normal frequencies were stated. The frequency of the breathing vibration hardly varies related to benzene because there is in the molecule a set of carbon atoms with trigonal symmetry which is not substituted. The frequencies of the C-X vibrations are less than those of the corresponding vibrations of p-bromofluorobenzene being no conjugation between the two C-X bonds. Similarly to the para isomer, the frequencies of the perpendicular C-X vibrations hardly depend from the mass of the halogen.

### Irodalom

1. Herz E.: Mh.Chem. 74, 160 (1941)
2. Tintea H.: Bull.Soc.Roumaine Phys. 43, 43 (1942)
3. Dadieu A., Kohlrausch K.W.F.: Mh.Chem. 60, 253, 426 (1932)
4. Sponer H., Kirby-Smith J.S.: J.Chem.Phys. 9, 667 (1941)
5. Rousset A.: Ann.Phys.(XI) 20, 53 (1945)
6. Kohlrausch K.W.F., Ypsilanti: Mh.Chem. 66, 285 (1935)
7. Freymann R.: Ann.Phys (X) 20, 243 (1933)
8. Lecomte J.: J.Phys.Radium 8, 489 (1937), 9, 13 (1938)
9. Suhrmann R., Klein: Z.Physik.Chem. B 50, 23 (1941)
10. Ferguson E.E., Collins R.L., Nielsen J.R., Smith D.I.: J.Chem.Phys. 21, 1470 (1953)
11. Errera J., Henri V.: J.Phys.Radium 9, 205 (1928)
12. Sponer H.: Rev.Mod.Phys. 14 224 (1942)
13. Rao V.R., Sponer H.: Phys.Rev. 87, 213 (1952)
14. Kohlrausch K.W.F., Pongratz A.: S.B.Akad.Wiss.Wien 143, 275 (1934)
15. Kohlrausch K.W.F.: Mh.Chem. 76, 215, 249 (1946)
16. Vuks M.: Acta physicochim. URSS 6, 11, 327 (1936)
17. Harris F.W., Narasimham N.A., Nielsen J.R.: J.Chem.Phys. 24, 1232 (1956)



18. Varsányi Gy.: Acta Chim.Ac.Sci.Hung. 13, 347 (1958)
19. Varsányi Gy.: Proc.Coll.Spectr.Int.Pergamon 1960.
20. Varsányi Gy.: Disszertáció, Acad.Sci.Hung.1960.
21. Varsányi Gy., Holly S., Faragó T.: Spectrochim.Acta. Sajtó alatt
22. Herzberg G.: Molecular Spectra and Molecular Structure II. Van Nostrand 1949.
23. Varsányi Gy.: Acta Chim.Ac.Sci.Hung. 25, 255 (1960)
24. Wollmann S.H.: J.Chem.Phys. 14, 123 (1946)
25. Kahane-Paillous J., Leach S.: J.Chim.Phys. 815 (1958)
26. Varsányi Gy.: Acta Chim.Ac.Sci.Hung. 15, 115 (1958)
27. Cooper C.D.: J.Chem.Phys. 22, 503 (1954)
28. Anno T., Matubara I.: J.Chem.Phys. 23, 796 (1955)
29. Badger R.M., Zumwalt R.L.: J.Chem.Phys. 6, 711 (1938)
30. Whiffen D.H.: J.Chem.Soc. 1350 (1956)
31. Ferguson E.E., Hudson R.L., Nielsen J.R., Smith D.L.: J.Chem. Phys. 21, 1457 (1953)
32. Bellamy L.J.: The Infrared Spectra of Complex Molecules. Methuen (1954)
33. Randle R.R., Whiffen D.H.: Molecular Spectroscopy, Inst. of Petroleum 111 (1954)
34. Stojiljkovic A., Whiffen D.H.: Spectrochim.Acta 12, 47 (1958)
35. Narasimham N.A., El Sabban M.Z., Nielsen J.R.: J.Chem.Phys. 24, 420 (1956)







Brómfluorbenzol izomerek rezgési spektrumai  
és normálrezgései

III. ORTO-BRÓMFLUORBENZOL

Dr. Varsányi György, Holly Sándor, Faragó Teréz

Érkezett: 1961. nov. 13.

Összefoglalás

A o-brómfluorbenzol infravörös és Raman-spektrumát vizsgáltuk folyadékállapotban, továbbá infravörös és ultraibolya spektrumát gőzfázisban. A normálrezgésekhez a megfelelő frekvenciákat hozzárendeltük. Deformációs C-X rezgésekben a nehezebb halogén szubsztitúciójával csökken az azonos és ellenkező fázisu rezgés frekvenciafelhasadása. A C-X kötés vegyérték- és merőleges erőállandóját inkább a +T hatás, a síkban deformációs erőállandót viszont inkább a -I effektus determinálja. A legkisebb elektronsűrűség a fluorral orto- és brómmal metahelyzetben levő szénatomon van. Ez determinálja a molekula dipólustengelyét. A sávkontúrok alapján a síkrezgésekben meghatároztuk az átmeneti momentumok irányát. Ebből következtetni lehet az egyes atomok amplitudójának irányára és nagyságára is.

Bevezetés

Orto-dihalogénbenzolok rezgési spektrumával több kutató foglalkozott. Így az azonosan szubsztituált származékok Raman-spektrumával Dadieu és Kohlrausch [1], Herz [2], Sponer és Kirby-Smith [3], továbbá Kohlrausch és Ypsilanti [4], az infravörös spektrumokkal Freymann [5] és Lecomte [6]. A távoli infravörös spektrumtartományt Plyler [7] vizsgálta. A vegyesen szubsztituált származékok Raman-spektrumával Herz [2], Kohlrausch és Pongratz [8], Tintea [9] és Kohlrausch [10], az infravörös spektrumokkal Lecomte [6] foglalkozott. Részletes tanulmányt végzett az o-klórfluorbenzol infravörös és Raman-spektrumán Narasimham és Nielsen [11]. Ugyanennek a vegyületnek az ultraibolya gőzspektrumát szerző [12] vizsgálta és eredményeit egy korábbi közleményében publikálta, az o-diklórbenzol ultraibolya spektrumát pedig Anno és Matubara [13] ismertette részletesebben.



Jelen közleményünkben közöljük az o-brómfluorbenzol infravörös és Raman-, továbbá ultraibolya gőzspektrumának adatait, és ennek, valamint szerző más korábbi dolgozatainak alapján a normálfrekvenciákat egyes normálrezgésekhez rendeljük hozzá [14,15]. Kísérleti berendezésünket egyik korábbi közleményünkben már ismertettük [16].

#### Orto-brómfluorbenzol infravörös és Raman-spektruma

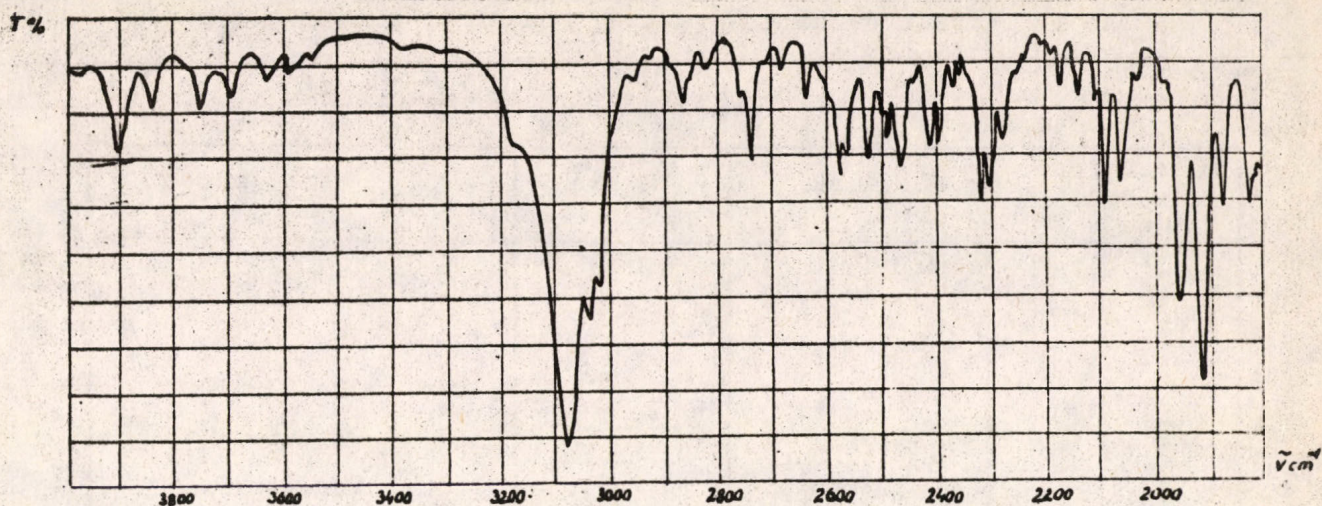
Az o-brómfluorbenzol infravörös spektruma meglehetősen hasonlít az o-klórfluorbenzoléhoz [11], ezért a besorolásokban ott, ahol közel egyforma erős sávok közül kellett kiválasztani az alulfrekvenciát vagy a kombinációt, az adott eset lehetőségein belül felhasználtuk az o-klórfluorbenzol értelmezéseit. Az  $1050\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező felhangsáv igen erős, nyilván Fermirezonancia révén, az  $1069\text{ cm}^{-1}$ -es alulfrekvenciával kölcsönhatásban. Az  $A_2$  pszeudoszimmetriának megfelelő sávok itt is gyengék, de nem annyira, mint a m-brómfluorbenzol spektrumában. Ebből arra következtethetünk, hogy az o-brómfluorbenzol kevésbé tárgyalható a  $C_{2v}^*$  pszeudoszimmetria alapján [17]. (A  $C_{2v}^*$  szimmetriaosztály ugyancsak egy digirt és két szimmetriasíkot tartalmaz, mint a  $C_{2v}$ , de a szimmetriatengely és molekula síkjára merőleges szimmetriasík, a C-X vegyérték-irányok szögfelezője lévén, kötésközéppontokon megy át). A jelenség oka az is lehet, hogy a nagy kiterjedésű brómatom és a fluoratom elektrosztatikus taszító kölcsönhatás eredményeképpen nem marad meg a molekula síkjában, ami további szimmetriadegradációt jelent. A folyadék infravörös spektruma az 1. ábrán, néhány infravörös gőzspektrumrészlet a 2. ábrán látható.

Bár a  $679\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő sáv a folyadék infravörös spektrumában erős, mégis a  $a_2$  pszeudoszimmetriájú alaprezgésre kellett vonatkoztatni, mivel a megfelelő frekvencia az o-klórfluorbenzol spektrumában gyenge sávot eredményez [11].

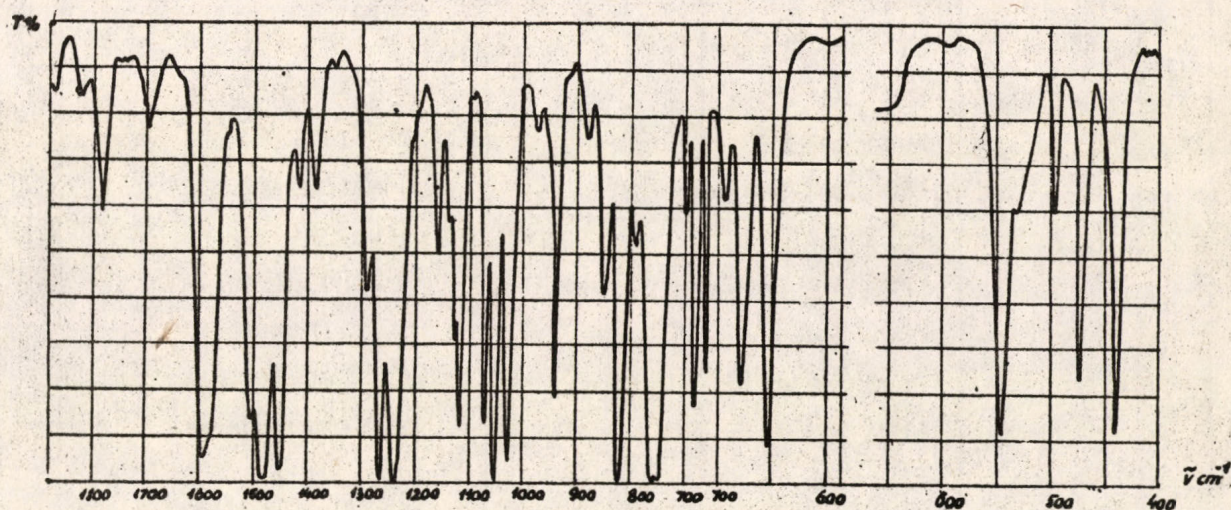
#### Orto-brómfluorbenzol ultraibolya gőzspektruma

Az o-brómfluorbenzol ultraibolya gőzspektruma ugyancsak hasonló a megfelelő klórfluorbenzol spektrumához [12]. A körülbelül ekvidisztáns négy legerősebb sáv itt is sajátos szerkezetet ad a spektrumnak. A 0-0 sáv frekvenciája  $36965\text{ cm}^{-1}$ . A spektrumból azonosítható frekvenciák gerjesztett elektronállapotban a következők: 2977, 1247, 1045, 1013, 943, 792, 601, 443, 400 és  $257\text{ cm}^{-1}$ .



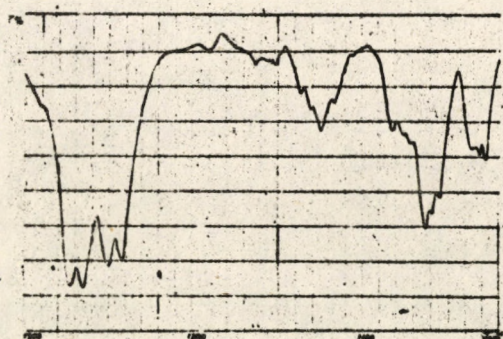


1/a ábra

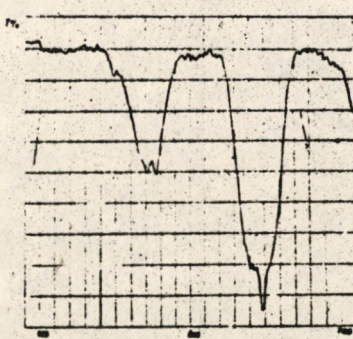


1/b ábra

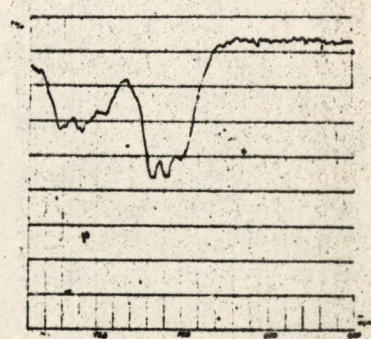
Az orto-brómfluorbenzol infravörös folyadékspektruma



2/a ábra



2/b ábra



2/c ábra

Az orto-brómfluorbenzol infravörös gőzspektrumának  
néhány részlete



Az infravörös és Raman-spektrum adatai és értelmezései a következők:

I. táblázat

Infravörös gőz	Folyadék	Raman	Értelmezés
	4785 rk gy		$2 \times 849 + 3096 = 4794$ A <sub>1</sub>
	4695 rk gy		$3096 + 1595 = 4691$ A <sub>1</sub>
	4680 k		$3096 + 1583 = 4679$ B <sub>1</sub>
	4658 rk gy		$3077 + 1583 = 4660$ B <sub>1</sub>
	4633 rk gy		$3033 + 1595 = 4628$ B <sub>1</sub>
	4605 i gy		$3033 + 1583 = 4616$ A <sub>1</sub>
	4590 rk gy		?
	4565 rk gy		$3077 + 1484 = 4561$ B <sub>1</sub>
	4543 i gy		$3096 + 1449 = 4545$ A <sub>1</sub>
	4495 i gy		$3077 + 1157 + 264 = 4498$ B <sub>2</sub>
	4353 i gy		$3077 + 1286 = 4363$ B <sub>1</sub>
	4315 gy		$3077 + 1238 = 4315$ A <sub>1</sub>
	4233 i gy		$3170 + 1069 = 4239$ B <sub>1</sub>
	4202 gy		$3096 + 1116 = 4212$ A <sub>1</sub>
	4140 rk gy		$3077 + 1069 = 4146$ A <sub>1</sub>
	4122 k		$3096 + 1027 = 4123$ B <sub>1</sub>
	4100 rk gy		$3077 + 1027 = 4104$ B <sub>1</sub>
	4066 i gy		$3033 + 1027 = 4060$ A <sub>1</sub>
	4046 i gy		$2 \cdot 1238 + 1583 = 4059$ B <sub>1</sub>
	4001 gy		$2 \cdot 1263 + 1484 = 4010$ B <sub>1</sub>
	3945 rk gy		$3096 + 849 = 3945$ A <sub>2</sub>
	3900 k		$3077 + 823 = 3900$ A <sub>1</sub>
	3855 rk gy		$3096 + 757 = 3853$ B <sub>2</sub>
	3838 gy		$3077 + 757 = 3834$ B <sub>2</sub>
	3772 rk gy		$3096 + 679 = 3775$ A <sub>2</sub>
	3747 gy		$3096 + 654 = 3750$ B <sub>1</sub>
	3690 gy		$3033 + 654 = 3687$ A <sub>1</sub>
	3624 gy		$3077 + 545 = 3622$ A <sub>1</sub>
	3582 gy		$1484 + 1263 + 849 = 3596$ B <sub>2</sub>
	3570 i gy		$3096 + 473 = 3569$ B <sub>1</sub>
	3545 i gy		$3077 + 473 = 3550$ B <sub>1</sub>
	3371 i gy		$1286 + 1263 + 823 = 3372$ B <sub>1</sub>



Infravörös gőz	Folyadék	Raman	Értelmezés
	3312 i gy		$2.1027 + 1263 = 3317 A_1$
	3170 i gy		alapfrekvencia $b_1$
	3179 rk gy		$2.938 + 1263 = 3139 A_1$
	3096 k	3083 e	alapfrekvencia $a_1$
	3077 k	3071 e	alapfrekvencia $a_1$
	3059 rk gy		$1583 + 1484 = 3067 A_1$
	3033 gy		alapfrekvencia $b_1$
	3017 gy		$2.1238 + 545 = 3021 A_1$
	2950 rk gy		$2.679 + 1595 = 2953 A_1$
	2922 rk gy		$2.679 + 1583 = 2941 B_1$
	2865 i gy		$1583 + 1286 = 2869 A_1$
	2850 rk gy		$1595 + 1263 = 2858 A_1$
	2821 rk gy		$1583 + 1238 = 2821 B_1$
	2810 rk gy		$2.849 + 1116 = 2814 A_1$
	2757 i gy		$2.849 + 1069 = 2767 A_1$
	2737 gy		$1484 + 1263 = 2747 B_1$
	2710 rk gy		$1449 + 1263 = 2712 A_1$
	2679 rk gy		$1449 + 1238 = 2687 A_1$
	2635 i gy		$1484 + 1157 = 2641 A_1$
	2589 rk gy		$2.679 + 1238 = 2596 A_1$
	2573 i gy		$2.1286 = 2572 A_1$
	2559 i gy		$1449 + 1116 = 2565 A_1$
	2545 rk gy		$1484 + 1069 = 2553 B_1$
	2520 gy		$2.1263 = 2526 A_1$
	2492 i gy		$1263 + 1238 = 2501 A_1$
	2465 gy		$2.1238 = 2476 A_1$
	2440 rk gy		$1286 + 1157 = 2443 A_1$
	2410 i gy		$1595 + 823 = 2418 A_1$
	2390 i gy		$1449 + 938 = 2387 B_2$
	2345 rk gy		$1238 + 1116 = 2354 A_1$
	2330 rk gy		$1484 + 849 = 2333 B_2$
			$1263 + 1069 = 2332 A_1$
	2287 i gy		$1263 + 1027 = 2290 B_1$
	2270 i gy		$1449 + 823 = 2272 A_1$
	2245 rk gy		$1595 + 654 = 2249 B_1$



Infravörös gőz	Folyadék	Raman	Értelmezés
	2230 rk gy		$2.1116 = 2232 A_1$
	2205 rk gy*		$1263 + 938 = 2201 B_2$
	2182 rk gy		$1116 + 1069 = 2185 A_1$
	2162 rk gy		$1484 + 679 = 2163 B_2$
	2134 i gy		$2.1069 = 2138 A_1$ (szenny- nyezés ?)
	2126 rk gy		$1583 + 545 = 2128 B_1$
	2100 i gy		$1449 + 654 = 2103 B_1$
			$1286 + 823 = 2109 B_1$
	2082 gy		$1263 + 823 = 2086 A_1$
	2055 gy		$2.1027 = 2054 A_1$
	2025 i gy		$1484 + 545 = 2029 B_1$
	1990 rk gy		$1238 + 757 = 1995 B_2$
	1978 rk gy		$1157 + 823 = 1980 B_1$
	1948 k		$1484 + 473 = 1957 A_1$
	1940 rk gy		$1116 + 823 = 1939 A_1$
	1911 k		$1263 + 654 = 1917 B_1$
	1874 gy		$2.938 = 1876 A_1$
	1825 gy		$1069 + 757 = 1826 B_2$
	1813 rk gy		$1583 + 231 = 1814 A_1$
			$1157 + 654 = 1811 A_1$
	1785 k		$1238 + 545 = 1783 A_1$
	1747 rk gy		$1484 + 264 = 1748 B_2$
	1735 rk gy		$1263 + 473 = 1736 B_1$
	1695 k		$2.849 = 1698 A_1$
	1668 i gy		$849 + 823 = 1672 A_2$
	1638 i gy		$2.823 = 1646 A_1$
	1595 e	1597 k	alapfrekvencia $a_1$
	1583 e		alapfrekvencia $b_1$
	1575 rk gy		$2.791 = 1582 A_1$
	1546 rk gy		$1286 + 264 = 1550 B_2$
	1518 rk gy		$849 + 679 = 1528 A_1$
	1505 gy	1503 gy	$2.757 = 1514 A_1$
	1484 i e	1487 gy	alapfrekvencia $b_1$
	1475 rk gy		$823 + 654 = 1477 B_1$



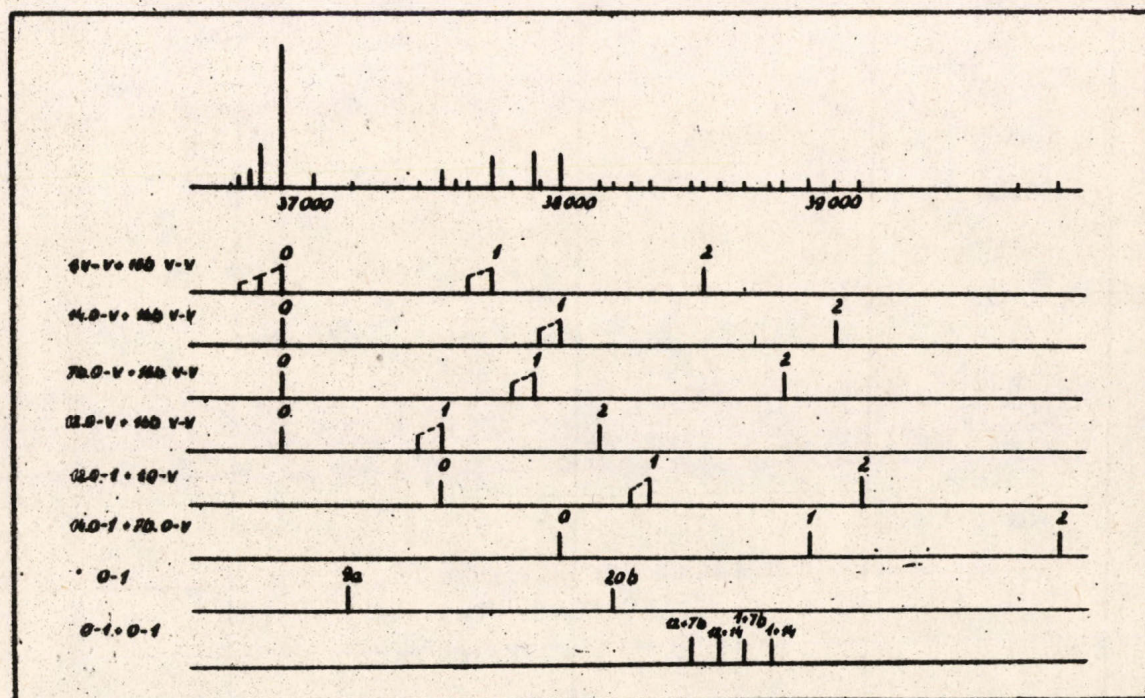
Infravörös gőz	Folyadék	Raman	Értelmezés
	1449 i e		alapfrekvencia $a_1$
	1415 gy		$1157+264=1421$ $B_2$
	1391 i gy		$1157+231=1388$ $A_1$
	1382 k		$938+441=1379$ $A_1$
	1348 gy		$2.679=1358$ $A_1$
	1318 rk gy		$849+473=1322$ $B_2$
	1286 e		alapfrekvencia $b_1$
1272 1265 <sup>B</sup>	1263 i e	1263 gy	alapfrekvencia $a_1$
1250 1242 <sup>B</sup>	1238 i e	1240 k	alapfrekvencia $a_1$
	1234 rk gy		$791+441=1232$ $B_1$
	1203 rk gy		$654+545=1199$ $B_1$
	1188 i gy		$757+441=1198$ $A_1$
	1176 rk gy		$654+531=1185$ $B_2$
	1157 k	1153 gy	alapfrekvencia $b_1$
	1135 gy		$473+441+231=1145$ $B_2$
	1125 k		$654+473=1127$ $A_1$
1130 1124A 1116	1116 e	1126 gy	alapfrekvencia $a_1$
	1093 rk gy		$2.545=1090$ $A_1$
1080 1075 A 1070	1069 e	1069 gy	alapfrekvencia $a_1$
1062 1058 A 1053	1050 i e		$2.531=1062$ $A_1$ (fermi- rezon)
1035 1030 A 1026	1027 i e	1027 e	alapfrekvencia $b_1$
	971 gy		$531+441=972$ $B_1$
	953 rk gy		$791+169=960$ $B_1$
944 938 C 930	938 e		alapfrekvencia $b_2$
	908 rk gy		$473+441=914$ $A_2$
	878 gy		$2.441=882$ $A_1$
	849 k		alapfrekvencia $a_2$



Infravörös gőz	Folyadék	Raman	Értelmezés
829 823 <sup>B</sup>	844 rk gy	818 k	$679+169=848 B_1$
	823 i e		alapfrekvencia $a_1$
	791 gy		alapfrekvencia $a_2$
	759		alapfrekvencia $b_2$
	752 C		
746	747 rk gy	680 k	$473+278=751 B_1$
687 680 C 673	694 gy		$473+231=704 A_1$
	679 e		alapfrekvencia $a_2$
	654 e		alapfrekvencia $b_1$
	628 rk gy		$791-169=622 B_1$
659 655 A 651	596 gy	555 gy	$823-231=592 B_1$
	578 rk gy		$757-169=588 A_1$
	554 rk gy		$2.278=556 A_1$
	545 e		alapfrekvencia $a_1$
	531 gy		alapfrekvencia $a_2$
552 546 A 542	522 i gy	497 gy	$2.264=528 A_1$
	496 k		$264+231=495 B_2$
	484 i gy		$757-264=493 B_1$
	473 e		alapfrekvencia $b_1$
	451 rk gy		$2.231=462 A_1$
477 473 A 467	441 e	376 k	alapfrekvencia $b_2$
	427 rk gy		$264+169=435 B_1$
	411 rk gy		$679-264=413 A_1$
	400 i gy		$849-441=408 B_1$
			$545-169=376 B_2$
448 442 C 435		278 gy	alapfrekvencia $a_1$
		264 k	alapfrekvencia $a_2$
		231 gy	alapfrekvencia $b_1$
		169 e	alapfrekvencia $b_2$



Három széria fordul elő a spektrumban, 792, 943 és 1045  $\text{cm}^{-1}$  távolsággal. Ezenkívül 0-2 átmenetben is előfordul a 601  $\text{cm}^{-1}$ -es frekvencia. A kísérő sávok távolsága 57, 82, 126 és 227  $\text{cm}^{-1}$ , legintenzívebb a 82  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciakülönbségnél, valamint ennek többszörösénél jelentkező sávsortozat, melyet a klórfluorbenzol 69  $\text{cm}^{-1}$  sáveltolódásának feleltethetünk meg. A 3. ábrán bemutatjuk a spektrum szkémáját és vázlatos szerkesztét. Az egyes sávok részletes értelmezése a következő:



3. ábra

As orto-brómfluorbenzol szkematikus ultraibolya gőzspektruma és a spektrum szerkezete



## II. táblázat

36608 cm <sup>-1</sup>	(36605)	(-278-82) gy
36635	(36637)	(-4.82) i gy
36655	(36656)	(-227-82) gy
36690	(36687)	(-278) gy
36715	(36719)	(-3.82) gy
36738		(-227) gy
36765	(36757)	(-126-82) k
36802	(36801)	(-2.82) e
36842	(36839)	(-126) e
36885	(36883)	(-82) e
36908		(-57) gy
36952	(36944)	(257-278) gy
36965		(-) i e
36990	(36995)	(257-227) gy
37080	(37080)	(284-169) e
37145	(37140)	(257-82) gy
37222		(257) gy
37365		(400) k
37408		(443) i gy
37438	(37440)	(601-126) gy
37480	(37484)	(601-82) k
37568	(37566)	(601) e
37592	(37593)	(792-2.82) gy
37620	(37631)	(792-126) k
37672	(37675)	(792-82) k
37740	(37744)	(943-2.82) i gy
37758	(37757)	(792) e
37772	(37782)	(943-126) gy
37825	(37826)	(943-82) k
37888	(37884)	(1045-126) gy
37910	(37908)	(943) e
37930	(37928)	(1045-82) k
37948		? gy
37978		(1013) gy
38010		(1045) e
38082	(38085)	(2.601-82) gy
38105		? gy



38135	(38130)	(1247-82) gy
38162	(38167)	(2.601) k
38212		(1247) k
38280	(38276)	(792+601-82) k
38355	(38358)	(792+601) k
38412	(38427)	(943+601-82) k
38505	(38509)	(943+601) k
38548	(38549)	(2.792) k
38605	(38611)	(1045+601) k
38702	(38700)	(943+792) k
38760	(38769)	(2.943-82) i gy
38800	(38802)	(792+1045) k
38848	(38851)	(2.943) k
38952	(38953)	(943+1045) e
39005	(39004)	(792+1247) gy
39052	(39055)	(2.1045) k
39145	(39150)	(2.792+601) gy
39205	(39212)	(1045+2.601) gy
39260	(39257)	(1045+1247) gy
39295	(39301)	(943+792+601) i gy
39335	(39341)	(3.792) i.gy
39400	(39403)	(792+1045+601) gy
39450	(39452)	(2.943+601) i gy
39495	(39492)	(943+2.792) i gy
39555	(39554)	(943+1045+601) gy
39635	(39643)	(2.943+792) gy
39742	(39745)	(943+792+1045) k
39788	(39794)	(3.943) gy
39858	(39847)	(792+2.1045) gy
39890	(39896)	(2.943+1045) k
39942		(2977) gy
39998	(39998)	(943+2.1045) gy
40052	(40049)	(792+1045+1247) gy
40100	(40100)	(3.1045) gy
40120	(40133)	(4.792) gy
40200	(40199)	(2977+257) gy
40345	(40346)	(943+792+1045+601) i.gy
40675	(40688)	(2.943+792+1045) i.gy



### A normálfrekvenciák hozzárendelése normálrezgésekhez

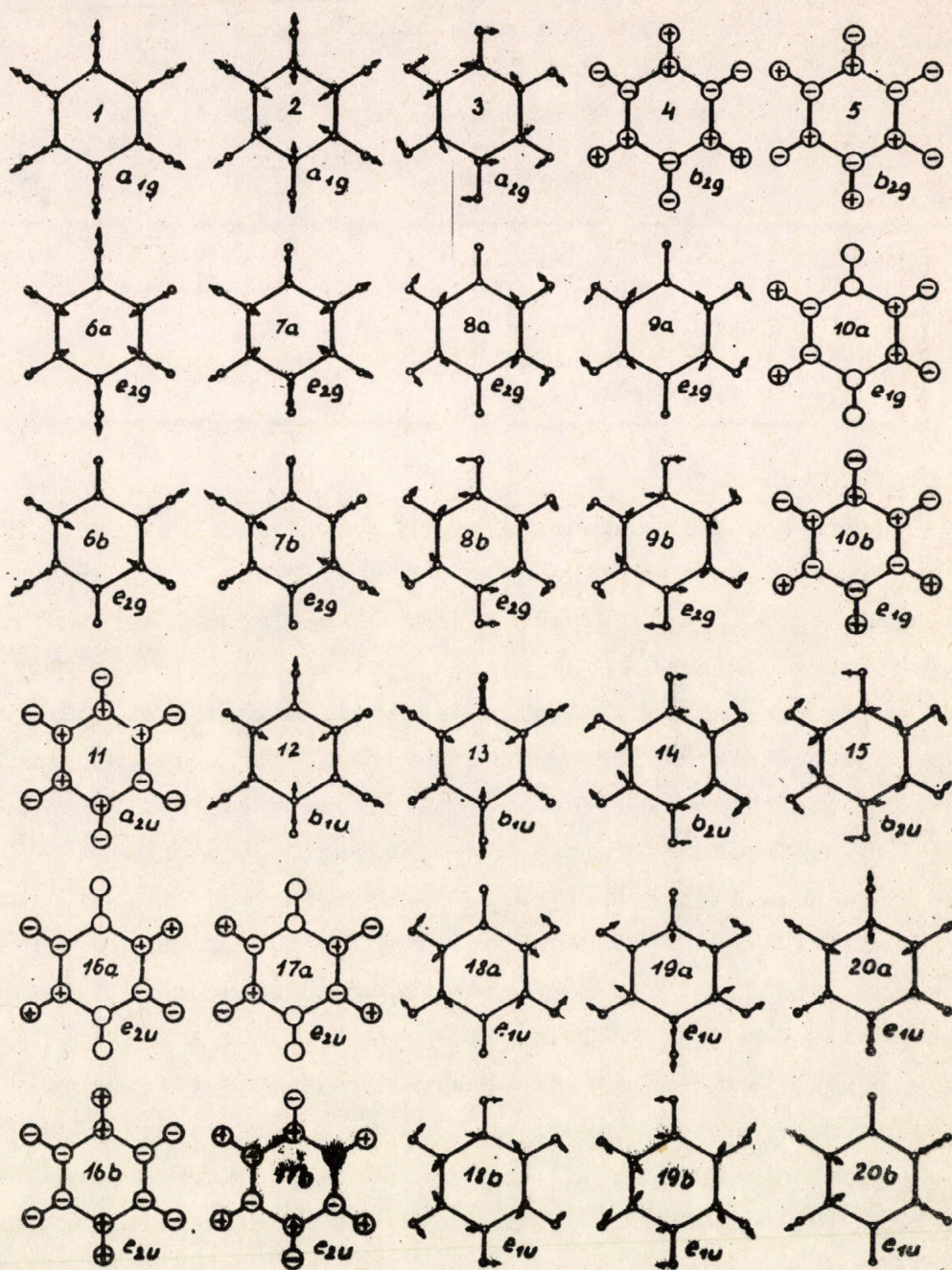
Az o-brómfluorbenzol normálrezgéseinek hozzárendelésében figyelembe vettük az o-klórfluorbenzol infravörös és Raman-spektrumának adatait, valamint e molekula ultraibolya gőzspektrumának sajátosságait is. A hibrid sávok besorolásának megkönnyítésére szerző elméletileg meghatározta az o-diklórbenzol és o-brómfluorbenzol infravörös sávkonturjait [18], utóbbi esetben az átmeneti momentum és a legkisebb tehetetlenségű forgástengely által bezárt különböző szögek mellett. Ehhez kísérletileg is megvizsgáltuk az o-diklórbenzol infravörös spektrumát. Az o-diklórbenzol ultraibolya spektrumára vonatkozóan Anno és Matubara [13] adatait használtuk fel.

Az o-brómfluorbenzol szintén a  $C_s$  szimmetriaosztályba tartozik, melynek egyetlen szimmetriaeleme a molekula síkja. Ha azonban a két halogént azonosnak tekintjük, akkor a megfelelő szimmetriaosztály a  $C_{2v}^*$ . Mivel az o-brómfluorbenzol valamennyi atomja a molekula síkjában van (a  $C_s$  osztályt feltételezve), éppenugy, mint a m-brómfluorbenzol esetében, huszonegy  $a'$  és kilenc  $a''$  rezgése van. Ha azonban a pszeudoszimmetriát tekintjük, akkor már nem képvisel a molekula valamennyi atomja önálló szimmetriacsoportot, hanem minden atomnak megfelelően a tükörképi párja, csak hat atomcsoportot lehet tekintetbe venni. A hat atomcsoport szimmetriahelyzete egyforma. Eszerint sikszimmetrikus rezgésekben mindegyik atomcsoportnak két-két, síkra antiszimmetrikus rezgésekben pedig egy-egy szabadsági foka van. A  $C_{2v}^*$  osztályban az  $a$  szimmetria a  $C_2^x$  digirre szimmetrikus. Mivel a két  $a$  típusban egy-egy, a két  $b$  típusban két-két nem valódi rezgést kell az összes szabadsági fokokból levonni, a molekulában tizenegy  $a_1$ , öt  $a_2$ , tíz  $b_1$  és négy  $b_2$  rezgést kell felvenni. A szimmetria levezármaztatása a  $D_{6h}$  osztályból a III. táblázatban látható.

Az infravörös gőzspektrumban az A és B sávok többé-kevésbé hibrid sávoknak tekintendők. Mivel a legkisebb tehetetlenségű tengely iránya majdnem párhuzamos a C-Br vegyértékírányával, a C-Br vegyértékrezgések az A-, a C-F rezgések pedig a B-konturt közelítik meg.

Az  $a'$  rezgések között négy C-H vegyérték-, öt C-C vegyérték-, két C-X vegyérték-, négy C-H deformációs, egy lélegző, három C-C deformációs (a lélegző és a C-C deformációs rezgések közül három C-CX-C rezgésmód) és két C-X deformációs rezgést találunk.





4. ábra

A benzol normálrészgéssei



### III. táblázat

A benzol normálrezgéseinek szimmetriája

A  $C_s$  és  $C_{2v}^*$  osztályokban

$a'$	$a_1$	1., 2., 6a, 7a, 8a, 9a, 14., 15., 18b, 19b, 20b
	$b_1$	3., 6b, 7b, 8b, 9b, 12., 13., 18a, 19a, 20a
$a''$	$a_2$	4., 5., 10b, 16a, 17a
	$b_2$	10a, 11., 16b, 17b

Ezek közül  $a_1$  pszeudoszimmetriával rendelkezik két C-H vegyérték-, három C-C vegyérték-, egy C-X vegyérték-, két C-H deformációs, a lélegző, egy C-C deformációs és egy C-X deformációs rezgés. Ha a két halogén tömege egyenlő lenne, valamennyi  $a_1$  szimmetriájú rezgés infravörös sávjainak A-konturja volna. A hibrid sávkonturok miatt azonban nagyon óvatosaknak kell lennünk a következtetések levonásában, és mindenestre tekintetbe kell vennünk az ultraibolya spektrum adatait is. Az ultraibolya gözspektrumban négy körülbelül egyforma erős 0-1 sáv jelenik meg a 0-0 sávtól 601, 792, 943 és 1045  $\text{cm}^{-1}$  azonkívül egy gyengébb ötödik 1247  $\text{cm}^{-1}$  távolságra. Az utóbbit, sok halogénbenzol spektrumának analógiájára a C-F vegyértékrezgéshez rendelhetjük, melynek alapfrekvenciája eszerint 1263 vagy 1238  $\text{cm}^{-1}$ . Mivel a m-brómfluorbenzolban [19] e rezgés frekvenciája az elektrongerjesztés folyamán 8  $\text{cm}^{-1}$ -el csökken, alapfrekvenciának inkább az 1263  $\text{cm}^{-1}$  választható. A négy erős ultraibolya sáv alapfrekvenciái legnagyobb valószínűség szerint sorrendben 654, 823, 1027 és 1238  $\text{cm}^{-1}$ . Az utolsónál a frekvenciacsökkenés elég nagy (193  $\text{cm}^{-1}$ ), mégsem ajánlatos az 1045  $\text{cm}^{-1}$  elektrongerjesztett állapotú frekvenciához a megfelelő alapfrekvenciát 1100 és 1200  $\text{cm}^{-1}$  között keresni, mivel az itt jelentkező két sáv C-H deformációs rezgésekhez kell, hogy tartozzék, melyeknek az ultraibolya spektrumban nincsenek erős sávjai. Az 1238  $\text{cm}^{-1}$  alapfrekvencia nyilván egy C-C vegyértékrezgésnek felel meg, melynek az aromás gyűrűt illető szimmetriája hasonló, mint a gerjesztett elektronállapoté, és így erős szériát eredményezhet [20]. Valóban a két legerősebb széria sávtávolsága 1045 és 792  $\text{cm}^{-1}$ . Mint a m-brómfluorbenzollal kapcsolatban már volt róla szó, az 1238  $\text{cm}^{-1}$  eszerint a benzolban  $b_{2u}$  szimmetriájú 14. normálrezgéshez rendelhető



(a sávrendszernek megfelelő szimmetria a benzol gerjesztett elektron-állapotában ugyancsak  $B_{2u}$ ). A másik erős széria valószínűleg a lélegzőrezgéstől származik, melynek kis,  $823\text{ cm}^{-1}$ -es frekvenciája a részben C-CX-C jelleggel magyarázható. Meg kell jegyezni, hogy az o-diklórbenzol ultraibolya spektrumában a lélegzőrezgés frekvenciájá gerjesztett állapotban  $610\text{ cm}^{-1}$  [13], a Raman-spektrumban  $659\text{ cm}^{-1}$  [3], ami ugyan csak a C-CX-C jelleg mellett tanuskodik. A lélegzőrezgés a para-diszubsztitúcióban is érzékeny a szubsztituens tömegére, így a frekvencia a p-difluorbenzolban 859, a p-diklórbenzolban 747, a p-dibrómbenzolban 708, a p-dijódbenzolban pedig  $680\text{ cm}^{-1}$  [21]. Orto-helyzetben a tömegnövekedés - érthető módon - fokozottabban érvényesíti hatását.

Mivel az ultraibolya spektrumban C-H rezgések átmeneteitől nagy intenzitást nem várhatunk, a másik két erős ultraibolya sávot  $b_1$  pszeudoszimmetriájú rezgésekhez kell rendelnünk. Meg kell említeni, hogy a o-klórfluorbenzol spektrumában, mely molekula közelebb áll a  $C_{2v}^*$  szimmetriához, ez a két sáv szériákban nem jelentkezik, legfeljebb a két főszériát alkotó felhangokkal kombinációban [12]. E kettő közül az egyik a C-Br vegyértékrezgés, a másik pedig az ellenkező fázisu C-CX-CX-C radiális rezgés lehet. Előbbi frekvenciáját  $1000\text{ cm}^{-1}$  körül várhatjuk.  $1027\text{ cm}^{-1}$ -nél erős Raman-vonal jelentkezik. A C-Br vegyértékrezgés nehezebb halogének esetén a gyűrű lélegző mozgásával kapcsolódik (lásd a p-brómfluorbenzollal kapcsolatban kifejtetteket [16]). Ez magyarázza meg a nagy Raman-intenzitást, a sávkontur pedig megfelel a C-Br vegyértékiránynak. A C-CX-CX-C radiális rezgés alapprofrekvenciájaként a  $654\text{ cm}^{-1}$ -es erős sáv azonosítható.

Eddig az ultraibolya spektrum alapján azonosítottunk egy C-C vegyérték-, két C-X vegyérték- és két C-CX-C rezgést. A hátralevők közül négy C-H vegyértékrezgés frekvenciájánál a két erős Raman-vonalon kívül a  $3170$  és  $3033\text{ cm}^{-1}$ -es infravörös sávok választhatók. Előbbi egy, utóbbi több kombinációban is előfordul. Természetesen a két Raman-vonal feleltethető meg a két  $a_1$  pszeudoszimmetriának. A még nem azonosított négy C-C vegyértékrezgést az  $1595$ ,  $1583$ ,  $1484$  és  $1449\text{ cm}^{-1}$ -es erős infravörös sávokhoz rendelhetjük, és pedig első kettőhöz a benzol 8., a másik kettőhöz a benzol 19. degenerált rezgéspárjának tagjait. A két pár tagjai között részben a Raman-intenzitás, részben a sávkonturok alapján tehetünk különbséget. Az  $1583\text{ cm}^{-1}$ -nek megfelelő Raman-vonal nem volt kimérhető, tehát ezt a  $b_1$  pszeudoszimmetriájú  $8b$ , az  $1595\text{ cm}^{-1}$ -t

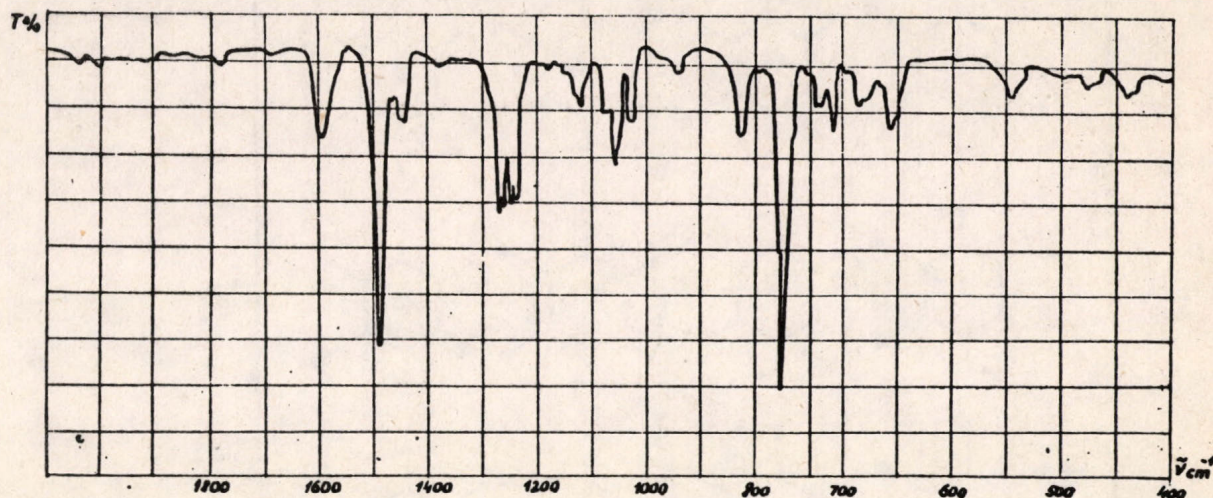


(Raman-frekvencia  $1597\text{ cm}^{-1}$ ) pedig az  $a_1$  pszeudoszimmetriájú 8a rezgéshez rendelhetjük. Másrésztől egy kisebb felbontással készült felvételen (5. ábra) az  $1449\text{ cm}^{-1}$ -es sávon határozott A-kontur észlelhető, aminek alapján ezt a frekvenciát  $a_1$  szimmetriának, azaz a benzol 19b normálrezgésének feleltethetjük meg. E vázrezgések amplitudóirányait a különböző tömegű szubsztituensek csak kevéssé befolyásolják (a frekvenciájukat is), tehát a sávkonturokban ezeknél a sávoknál jobban megbízhatunk. Ennek alapján viszont az  $1484\text{ cm}^{-1}$ -t a  $b_1$  pszeudoszimmetriájú 19a rezgéshez kell rendelnünk.

A négy C-H deformációs rezgés frekvenciáját  $1000$  és  $1300\text{ cm}^{-1}$  között kereshetjük. A benzol 3. normálrezgése valamennyi halogénbenzolspektrumban  $1200\text{ cm}^{-1}$  fölött jelentkezik aránylag gyengébb infravörös sáv és általában gyenge Raman-vonal alakjában. Az  $1286\text{ cm}^{-1}$ -es infravörös sávot erősnek minősítettük, de figyelembe kell venni, hogy ez az  $1263\text{ cm}^{-1}$ -es sávval félig összeolvadt, és a gőzspektrumban sokkal gyengébb. Ennek alapján ezt a 3. normálrezgéssel azonosíthatjuk. A többi három C-H deformációs rezgéshez igen nagy valószínűséggel az  $1157$ ,  $1116$  és  $1069\text{ cm}^{-1}$ -es frekvenciákat rendelhetjük.

Hogy a három rezgés között különbséget tehessünk, meg kell vizsgálni, hogy orto-diszubsztitúció esetén a benzol mely C-H rezgései alakulnak át C-X rezgésmódokká. A para- és meta-diszubsztitúcióra az az általános megállapítás alkalmazható, hogy a C-X rezgéseknek megfelelő benzol C-H rezgésekben a szubsztituált hidrogénnel szomszédos hidrogének a szubsztituálttal ellenkező fázisban rezegnek [14,15]. Kivétel meta-diszubsztitúcióban az ellenkező fázisu C-X rezgés, melyben a szubsztituáltakkal közösen szomszédos hidrogén nyilván nem rezeghet mindkettővel ellenkező fázisban (ha azok egymással ellenkező fázisban rezegnek!), hanem ezesetben a közös szomszéd a benzol megfelelő C-H rezgésében nyugalomban marad (7b, 9a, 17a). E három normálrezgésen kívül a benzolnak még három olyan C-H rezgése van, melyekben két, egymással para-helyzetben levő hidrogén amplitudója zérus (20b, 18a, 10a), illetve, amelyekben az orto-diszubsztitúciónak megfelelő 2,3-helyzetű hidrogének a másik két rezgő hidrogénatomtól szeparálva vannak. Ha ezeket minősítjük C-X rezgéseknek, akkor a megfelelő típus négy C-H rezgésében az amplitudóirányok teljes variációja valósulhat meg. Így a vegyértékrezgések esetében a benzol 2. normálrezgésében az amplitudóirányok előjel szerint +++-szal, a 20a rezgésben ++-- előjelekkel, a



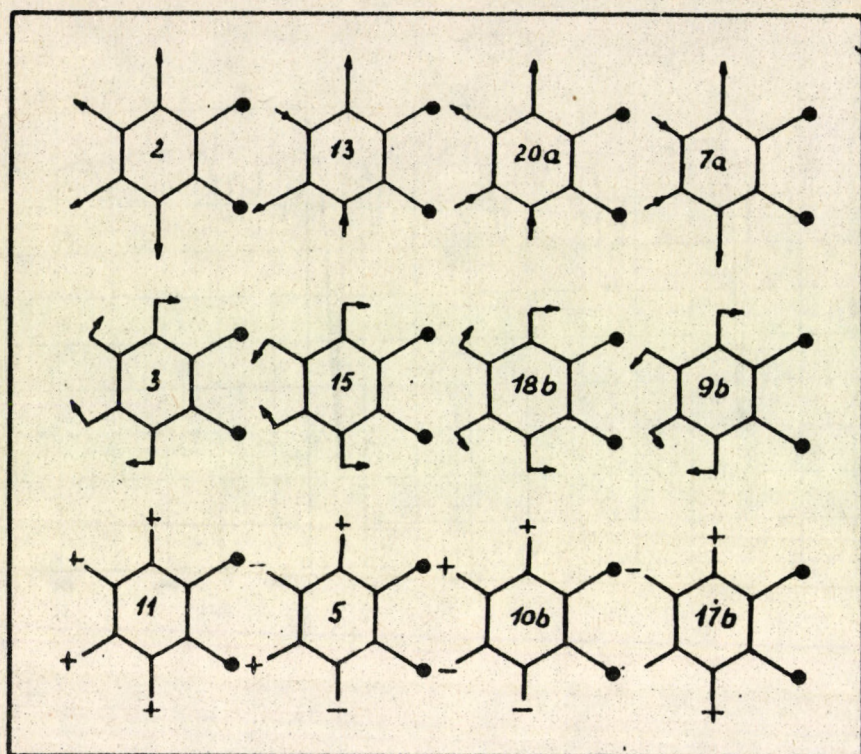


5. ábra

Kisebb felbontással készült infravörös gőzspektrum

13. rezgésben  $+-+$  előjelekkel, a 7a rezgésben pedig  $+-+$ -szal jellemezhetők. Sikban deformációs rezgéseknél a 3. rezgésben  $++++$ , a 18b rezgésben  $++--$ , a 15. ben  $+-+$ , a 9b vibrációban pedig  $+-+$  a négy hidrogén amplitúdójának az előjele. A merőleges rezgések közül 11-ben  $++++$ , a 10b sorszámában  $++--$ , az 5-ben  $+-+$ , a 17b-ben pedig  $+-+$  (6.ábra). Ezek szerint C-X vegyértékrezgésnek kell minősíteni a benzol 7 b és 20b, C-X deformációs rezgésnek a benzol 9a és 18a, C-X merőleges rezgésnek pedig a benzol 10a és 17a normálrezgéseit. Csak ezzel az egyébként plauzibilis feltételezéssel tudjuk összhangba hozni a fenti három frekvenciát, amennyiben az  $1157\text{ cm}^{-1}$  a sok halogénbenzolspektrum alapján a benzol 9. normálrezgésére jellemző, az o-klórfluorbenzol Raman-spektrumán kimért nagy depolarizációs fok [11] ( $\Delta_{\odot} = 0,80$ ) viszont azt bizonyítja, hogy a rezgés pszeudoszimmetriája  $b_1$ , azaz nem 9a, hanem a 9b rezgéshez rendelő. A 15. normálrezgés frekvenciája a benzolban  $1110\text{ cm}^{-1}$ , itt valószínűleg  $1116\text{ cm}^{-1}$ . Az ehelyen jelentkező A-kontur megegyezésben van azzal a ténnyel, hogy míg ez a rezgés nem teljesen szimmetrikus a  $D_{6h}$ ,  $V_h$  és  $C_{2v}$  osztályokban, a  $C_{2v}^*$





6. ábra

Diszubsztituált benzolszármazékok rezgéseinek  
normálkoordinátái

osztályban teljesen szimmetrikus (4. ábra). Az  $1069\text{ cm}^{-1}$ -es A-konturu sáv tartozik eszerint a benzol 18b vibrációjának megfelelő rezgéshez. A kontur megfelel az  $a_1$  pszeudoszimmetriának. Mindez megerősíti az orto-diszubsztituált benzolok C-H rezgéseinek normálkoordinátáiról alkotott elképzelést. A síkban deformációs rezgésekre vonatkozóan Katritzky és Jones ugyanezen a véleményen van [22].

Az  $a'$  rezgések között még két C-C és két C-X deformációs rezgést kell a megfelelő frekvenciákhoz hozzárendelni. Ezek között két  $a_1$  és két  $b_1$  pszeudoszimmetria fordul elő. Mind a négy frekvenciát  $600\text{ cm}^{-1}$  alatt kell keresnünk. Ebben a tartományban két A-sáv és néhány Raman-vonal fordul elő. Az ultraibolya spektrumban 1-0 átmenetben  $275$  és 0-1 átmenetben  $257\text{ cm}^{-1}$  frekvenciát egy  $a_1$  pszeudoszimmetriájú rezgéshez kell hozzárendelnünk. A két A-sáv  $470\text{ cm}^{-1}$ -nél nagyobb frekvenciáknál jelentkezik, ezért ezeket a C-C deformációs rezgésekhez (a benzol 6. rezgéspárjához), a  $275\text{ cm}^{-1}$ -t illetve a  $278\text{ cm}^{-1}$ -es Raman-frekvenciát az ollózó C-X rezgéshez rendelhetjük.



A kaszáló C-X rezgés frekvenciája az összes  $a'$  rezgések között nyilván a legkisebb. Az ollózó C-X rezgés frekvenciája, mint fentebb megállapítottuk,  $278\text{ cm}^{-1}$ , három ennél kisebb frekvencia jelentkezik a Raman-spektrumban, melyek közül kettő, sok spektrum analógiája alapján C-C merőleges rezgéshez tartozik. Az o-klórfluorbenzol ultraibolya gőzspektrumában a 0-0 sávtól  $175\text{ cm}^{-1}$ -re közepes erősségű sáv jelenik meg kíséző sávjaival együtt [12], mely csak a kaszáló C-X rezgésnek felelhet meg, tekintve, hogy a  $b_2$  pszeudoszimmetriájú merőleges vázrezgés frekvenciája gerjesztett elektronállapotban  $98\text{ cm}^{-1}$  (ez a sáv meg is jelenik az ultraibolya spektrumban), a másik merőleges vázrezgés pszeudoszimmetriája viszont  $a_2$  lévén, egy  $A_1-A_1$  elektronátmenetben tiltott. A  $175\text{ cm}^{-1}$ -nek alapállapotban leginkább a  $231\text{ cm}^{-1}$  felel meg. Narasimham és Nielsen [11] is ezt a frekvenciát minősítik  $a'$  rezgésnek. Az o-brómfluorbenzol három kisfrekvenciájú Raman-vonalának hasonló az intenzitásmenete, úgyhogy az analógia alapján itt is a leggyengébbet és frekvenciában a középsőt,  $231\text{ cm}^{-1}$ -t azonosíthatjuk mint C-X kaszáló rezgést. Azt, hogy a három közül ennek a rezgésnek van a leggyengébb Raman-vonala, azzal lehet értelmezni, hogy itt rezgés közben a legkevésbé változik a molekula polarizálhatósága. A két C-C deformációs rezgés infravörös sávkonturja, intenzitása, valamint az o-klórfluorbenzol megfelelő két frekvenciájának depolarizációs faktora között nincs lényeges különbség. Az o-diklórbenzol Raman-spektrumában azonban az ezeknek megfelelő 483 és  $430\text{ cm}^{-1}$ -es Raman-vonalak közül az első erősebb is és depolarizációs faktora is lényegesen kisebb [3]. Ennek alapján a nagyobb frekvenciát minősíthetjük az  $a_1$  pszeudoszimmetriájú 6a rezgésnek.

Az  $a''$  rezgések között öt  $a_2$  és négy  $b_2$  pszeudoszimmetriájú rezgést találunk. A m-brómfluorbenzollal kapcsolatban tárgyalt okok miatt nagy infravörös intenzitást általában csak a  $b_2$  pszeudoszimmetriától várhatunk. Erős C-sávok találhatók 938, 757, 679 és  $441\text{ cm}^{-1}$ -nél. Ez éppen négy, mégsem lehet azonban ezt a négy frekvenciát egyszerűen a négy  $b_2$  rezgéshez rendelni, mivel az egyik  $b_2$  rezgés (a benzol 16b normálrezgése) minden szubsztituált benzolmolekula spektrumában  $400\text{ cm}^{-1}$  alatt jelentkezik. Meg kell azt is állapítani, hogy az o-klórfluorbenzol infravörös spektrumában [11]  $679\text{ cm}^{-1}$  körül erős C-sávot nem találunk (pontosan  $679\text{ cm}^{-1}$  frekvenciával van ugyan egy erős sáv, de A-konturral, melynek a brómfluorbenzol spektrumában a  $654\text{ cm}^{-1}$  felel meg). Ennek alapján a  $679\text{ cm}^{-1}$   $a_2$  pszeudoszimmetriához kell hogy



tartozzék. A  $b_2$  pszeudoszimmetriában két C-H, egy C-X és egy C-C merőleges rezgésnek kell lennie. A négy C-sáv közül tehát az első kettőt C-H, a negyediket C-X rezgéssel azonosíthatjuk. A  $757\text{ cm}^{-1}$  tartozik az ernyőrezgéshez [23]. A  $264$  és  $169\text{ cm}^{-1}$  a benzol 16. rezgéspárjához rendelendő. A kettő között különbséget az o-klórfluorbenzol ultraibolya spektruma alapján tehetünk [12], amennyiben az  $A_1$  szimmetriájú elektronfüggvénysszorzat csak  $b_2$  rezgés 1-0 és 0-1 átmenetével kombinálódhatik, ilyen átmenetben pedig a kisebb frekvencia jelenik meg. Eszerint a nagyobb frekvenciát a 16a, a kisebbet a 16b normálrezgéshez rendelhetjük.

Ezzel két  $a_2$  pszeudoszimmetriájú rezgés frekvenciáját is megtaláltuk már,  $679$  és  $264\text{ cm}^{-1}$ -nél. A frekvenciák alapján mindkettő nyilvánvalóan C-C merőleges rezgésekhez tartozik, tehát a  $679\text{ cm}^{-1}$  a benzol 4. normálrezgésének megfelelő vibrációhoz. A hátralevő három  $a_2$  rezgés közül kettő C-H és egy C-X rezgés. A kombinációk alapján legnagyobb valószínűséggel ezekhez a  $849$ ,  $791$  és  $531\text{ cm}^{-1}$  frekvenciákat rendelhetjük. Az azonos frekvenciamenet alapján az első a benzol 5, a második a 10b sorszámú C-H rezgésének, a harmadik pedig a 17a normálrezgésből leszármaztatható C-X torziós rezgésnek feleltethető meg.

$37080\text{ cm}^{-1}$ -nél, a 0-0 sávtól  $115\text{ cm}^{-1}$ -re erős sávot találunk. Ilyen kis frekvenciával még gerjesztett állapotban sem rendelkezhetik egyetlen teljesen szimmetrikus rezgés sem, tehát az egyetlen lehetőség egy különbségi kombinációs sáv feltételezése. A nagy intenzitás amellett szól, hogy a kombinációban előforduló 1-0 átmenet kis frekvenciájú rezgéshez tartozik. Az intenzív kíséző sávok alapján a választás legnagyobb valószínűséggel a benzol 16b normálrezgésére eshetik, melynek frekvenciája alapállapotban  $169\text{ cm}^{-1}$ , frekvenciakülönbsége pedig az alap- és gerjesztett állapot között  $82\text{ cm}^{-1}$ . A kombinációnak, a nagy intenzitás alapján,  $A_1$  pszeudoszimmetriájúnak kell lennie, azaz 0-1 átmenetben is egy  $b_2$  pszeudoszimmetriájú rezgésnek kell jelentkeznie. A benzol 16b és a merőleges C-H rezgéseken kívül (melyek az ultraibolya spektrumban csak gyenge sávokat szoktak eredményezni) egyetlen  $b_2$  pszeudoszimmetriájú rezgés van, a benzol 10a vibrációjának megfelelő. Eszerint ennek frekvenciája gerjesztett állapotban  $169+115=284\text{ cm}^{-1}$  volna, és mivel alapállapotban frekvenciája  $441\text{ cm}^{-1}$ , a frekvenciakülönbség alap- és gerjesztett állapot között  $157\text{ cm}^{-1}$ . Ez a különbség 1-1 átmenetben nem jelentkezik, de feltételezhető, hogy véletlen degeneráció folytán fedésbe kerül a 16b rezgés 2-2 átmenetével,  $164\text{ cm}^{-1}$ -el.



Az o-brómfluorbenzol alapfrekvenciái a következők (zárójelben a benzol és o-klórfluorbenzol megfelelő rezgéseinek frekvenciái):

IV. táblázat

a'	3170 cm <sup>-1</sup>	(3080, 3155)	$\nu$ C-H ++--	20a
	3096	(3047, 3082)	$\nu$ C-H +--+	7a
	3077	(3062, 3062)	$\nu$ C-H ++++	2.
	3033	(3060, 3025)	$\nu$ C-H +-+-	13.
	1595	(1596, 1597)	$\nu$ C-C	8a
	1583	(1596, 1588)	$\nu$ C-C-C	8b
	1484	(1485, 1481)	$\nu$ C-C-C	19a
	1449	(1485, 1450)	$\nu$ C-C	19b
	1236	(1340, 1288)	$\delta$ C-H ++++	3.
	1263	(3080, 1267)	$\nu$ C-F	20b
	1238	(1648, 1244)	$\nu$ C-C	14.
	1157	(1178, 1158)	$\delta$ C-H +--+	9b
	1116	(1110, 1130)	$\delta$ C-H +-+-	15.
	1069	(1037, 1074)	$\delta$ C-H ++--	18b
	1027	(3047, 1030)	$\nu$ C-Br (lélegző)	7b
	823	( 992, 830)	lélegző (C-CF-C)	1.
	654	(1010, 684)	$\delta$ C-C-C (C-Br-C)	12.
	545	( 606, 552)	$\delta$ C-C-C	6a
	473	( 606, 497)	$\delta$ C-C-C (C-CX-CX-C)	6b
	278	(1178, 375)	$\delta$ C-X ollózó	9a
	231	(1037, 231)	$\delta$ C-X kaszáló	18a
a''	938	( 975, 934)	$\gamma$ C-H +--+	17b
	849	( 985, 850)	$\gamma$ C-H +-+-	5.
	791	( 849, 804)	$\delta$ C-H ++--	10b
	757	( 671, 750)	$\delta$ C-H ++++ (ernyő)	11.
	679	( 703, 698)	$\delta$ C-C-C	4.
	531	( 975, 535)	$\delta$ C-X torziós	17a
	441	( 849, 443)	$\delta$ C-X bólogató	10a
	264	( 405, 269)	$\delta$ C-C (C-CX-CX-C)	16a
	169	( 405, 167)	$\delta$ C-C-C )C-CX-CX-C)	16b



Az ultraibolya gőzspektrum sávtávolságainak a következő normálrezgések átmenetei felelnek meg (a benzol megfelelő normálrezgésének sorszámával jelölve): V. táblázat

-278 cm <sup>-1</sup>	A <sub>1</sub>	7a 1-0	
- 82	A <sub>1</sub>	16b 1-1	(87-169)
-227	A <sub>1</sub>	4. 1-1	(452-679)
-126	A <sub>1</sub>	17a 1-1	(405-531)
- 57	A <sub>1</sub>	16a 1-1	(207-264)
257	A <sub>1</sub>	7a 0-1	
284	-	10a 0-1	
-169	-	16b 1-0	
350	B <sub>1</sub>	6b 0-1	
443	A <sub>1</sub>	6a 0-1	
601	B <sub>1</sub>	12. 0-1	
792	A <sub>1</sub>	1. 0-1	
943	B <sub>1</sub>	9b 0-1	
1045	A <sub>1</sub>	14. 0-1	
1013	A <sub>1</sub>	18b 0-1	
1247	A <sub>1</sub>	20b 0-1	
2977	A <sub>1</sub>	2. 0-1	

#### Általános észrevételek

1. A klór kicserélése brómmal csak néhány rezgés frekvenciáját befolyásolja, így a C-CX-CX-C radiális rezgéseket és az ollózó C-X deformációs rezgését. A C-X vegyérték- és merőleges rezgések frekvenciája alig változik, megfelelően a C-Br kötésben fellépő nagyobb erő-állandónak. Mivel a bróm-atom +T effektusa következtében főleg a  $\pi$ -kötés erősödik, ez a síkban deformációs erőállandóra nem érvényesíti hatását. Azt, hogy az o-klórfluorbenzol két síkban deformációs C-X rezgése közül csak a nagyobb frekvencia csökken a klór kicserélésével brómra, azzal lehet értelmezni, hogy a két halogén tömegkülönbségének növekedése miatt a frekvenciafelhasadás csökken, és a két frekvencia úgy kerül egymáshoz közelebb az átlagérték csökkenésével, hogy a kisebbik változatlanul marad. Ugyanez a jelenség észlelhető a vegyes meta-diszubsztitúció esetén is [19].



2. A C-X rezgések átlagos frekvenciája a m-brómfluorbenzolban: vegyértékrezgés 1052, deformációs rezgés 275, merőleges rezgés 465  $\text{cm}^{-1}$ . Az o-brómfluorbenzolban: vegyértékrezgés 1145, deformációs rezgés 255, merőleges rezgés 486  $\text{cm}^{-1}$ . A síkban deformációs rezgés kivételével tehát az orto-diszubsztitúcióban nagyobbak a frekvenciák, ami értelmezhető a két C-X kötés konjugációjával, illetve azzal, hogy a +T effektus orto-helyzetbe elektront taszít (bár a fluor elektronszívása ezt részben kompenzálja). A +T effektus azonban, mint előbb már említettük, nem növeli a síkban deformációs erőállandókat, sőt orto-helyzetre a fluoratom -I effektusa is nagyobb. Mindezek alapján megállapítható, hogy a vegyérték- és merőleges C-X rezgések frekvenciáját különböző helyzeti izoméria esetén inkább a +T, síkban deformációs rezgéseket pedig inkább a -I effektus határozza meg, természetesen a tömegviszonyok mellett. Szemléltesse ezt a következő táblázat, mely a brómfluorbenzolizomerek különböző típusu C-X rezgéseinek átlagos frekvenciáját foglalja össze. Az izomereket a vegyérték- és merőleges rezgések esetén csökkenő +T, síkban deformációs rezgéseknél pedig csökkenő -I hatás sorrendjében írjuk:

VI. táblázat

	para	orto	meta
Vegyérték	1148 $\text{cm}^{-1}$	1145 $\text{cm}^{-1}$	1052 $\text{cm}^{-1}$
Merőleges	626	486	465
	orto	meta	para
Síkban deformációs	255 $\text{cm}^{-1}$	275 $\text{cm}^{-1}$	370 $\text{cm}^{-1}$

3. A lélegző, valamint a C-CX-C radiális rezgések frekvenciái kiegészítik a m-brómfluorbenzollal kapcsolatban közölt észrevételeket [19]. Orto-diszubsztitúcióban, a para-diszubsztitúcióhoz hasonlóan, nincsen a gyűrűben szubsztituálatlan trigonális szimmetriájú szénatomhármas, tehát a lélegzőrezgés frekvenciája lényegesen kisebb, mint a benzolban, továbbá a mono- és meta-diszubsztitúcióban. Vegyes diszubsztitúcióban a lélegzőrezgés C-CF-C, a benzol 12. normálrezgésének megfelelő vibráció pedig C-CBr-C típusu. A benzol 6. rezgéspárját illetően, a szimmetrikus elhelyezésben 1,4-helyzetű szénatomok



itt sincsenek szubsztituálva, akárcsak a meta-diszubsztitúcióban, tehát a 6a rezgés frekvenciája nagyobb, mint a 6b rezgése. A meta-diszubsztitúcióval kapcsolatban közölt táblázat kiegészítéseképpen tekintsük a következő adatokat:

VII. táblázat

	1.	12.	6a	6b
Benzol <sup>[24]</sup>	992	1010	606	606
P-brómfluorbenzol <sup>[16]</sup>	810	596	290	627
M-brómfluorbenzol <sup>[19]</sup>	1003	681	521	411
O-diklórbenzol <sup>[3]</sup>	658	574	483	430
O-brómlfluorbenzol	823	654	545	473
O-klórfluorbenzol <sup>[11]</sup>	830	684	552	497

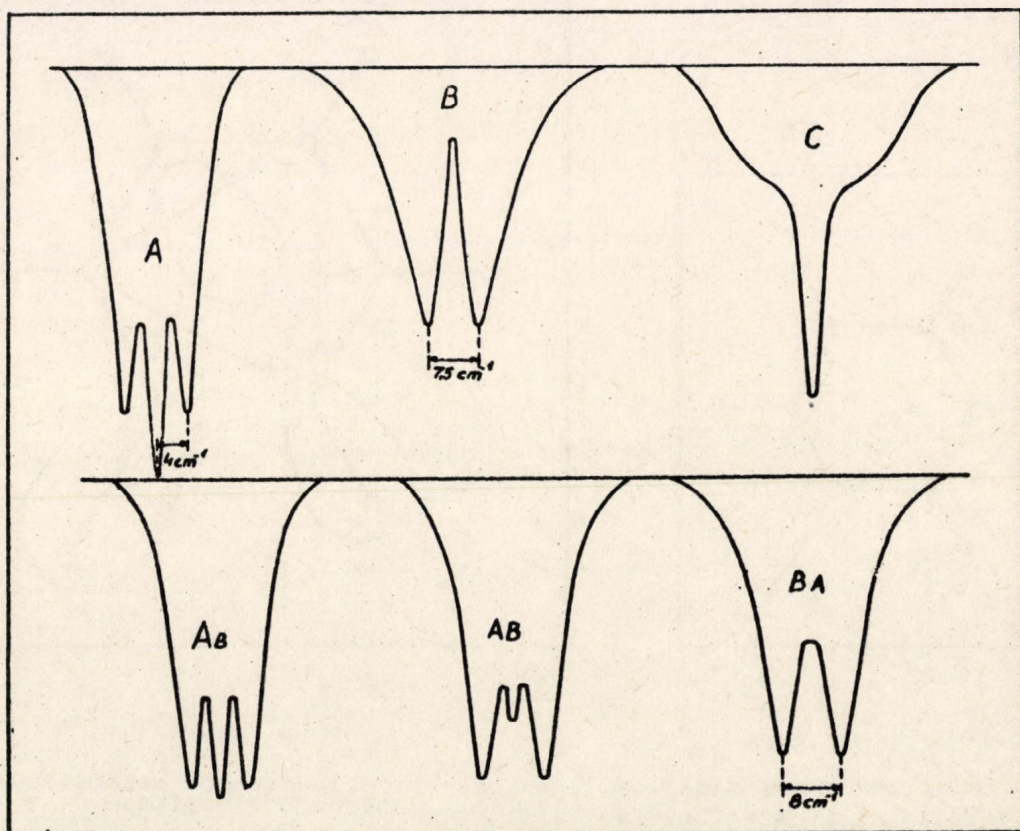
Az, hogy vegyes szubsztitúció esetén a C-CF-C rezgések frekvenciája kisebb, mint a difluorszármazékoké, a C-CCl-C rezgések frekvenciája pedig nagyobb, mint a diklórvegyületeké, arra mutat, hogy a C-CX-C radiális rezgések a vegyes diszubsztitúcióban nem választhatók el teljesen a fenti két típusra, hanem részben azonos és ellenkező fázisu C-CX-C rezgésekként tárgyalhatók.

4. Az infravörös gőzspektrum sávkonturjait szerző elméletileg kiszámította [18]. A, B, C, valamint a hibrid sávok elméleti konturjai,  $2\text{ cm}^{-1}$  spektrális résszélességre számítva a 7. ábrán láthatók. Az infravörös gőzspektrumban többé-kevésbé tiszta A-konturja van az  $545\text{ cm}^{-1}$ -nél levő sávnak, mely a benzol 6a normálrezgésének felel meg. Tekintettel arra, hogy a legkisebb tehetetlenségű tengely kb.  $35^\circ$ -os szöget zár be a két C-X vegyértékirány szögfelezőjével, az átmeneti momentum iránya itt a C-Br kötésével párhuzamos (8. ábra). Azt, hogy egy teljesen szimmetrikus vázrezgés állapotváltozásával járó átmeneti momentum iránya a legkisebb tehetetlenségű tengellyel párhuzamos, csak úgy lehet magyarázni, hogy a molekula dipolusmomentuma is párhuzamos az említett tengellyel. Ha a C-Br kötésmomentumot (1,55 debye) vektoriálisan összeadjuk a C-F kötésmomentummal (1,41 debye), akkor az eredő momentum a kötésirányokat felező vízszintessel mindössze  $2^\circ$ -os szöget zár be, tehát nem párhuzamos a  $35^\circ$ -os szöget bezáró legkisebb tehetetlenségű tengellyel. Az egyszerű vektori összeadás azonban csak akkor volna megengedhető, ha a halogének a gyűrűben semmiféle töltéseltolódást nem hoznának



létre, ami viszont még közelítően sem fogadható el. Mindkét halogén orto-para-irányító, de a fluor inkább csak para-helyzetbe irányít erős -I hatása miatt. Ezek szerint az 1-brom-2-fluorbenzolban relative nagyobb elektronsűrűség a 2-es, 4-es, 5-ös és 6-os szénatomokon lép fel, de mivel az 1-es szénatom is az egyszeresnél nagyobb kötésrenddel kapcsolódik a bróm-atommal, kifejezett elektronhiány csak a 3-as szénatomon jelentkezik. Ha viszont ezt a szénatomot mint töltésközéppontot, összekötjük a két halogén között levő negatív töltésközépponttal, akkor az így kapott dipolustengely valóban közel párhuzamos a legkisebb tehetetlenségű forgástengellyel (9. ábra).

A 7. ábrán  $A_B$ -vel jelölt sávalakhoz ( $30^\circ$ -os szög a legkisebb tehetetlenségű tengellyel) hasonlít a  $473$  és  $654\text{ cm}^{-1}$ -nél levő sávok konturja (2. ábra). E rezgések átmeneti momentuma eszerint mintegy  $65^\circ$ -os szöget zár be a vízszintes tengellyel. Mindkettő deformációs vázrezgés a halogénatomokkal megterhelve (a benzol 6b és 12. rezgése). A két halogénatom azonban ellenkező fázisban mozog, ezért azonos halogének esetén az átmeneti momentum a C-X szögfelezőre merőleges volna. Itt elhaj-

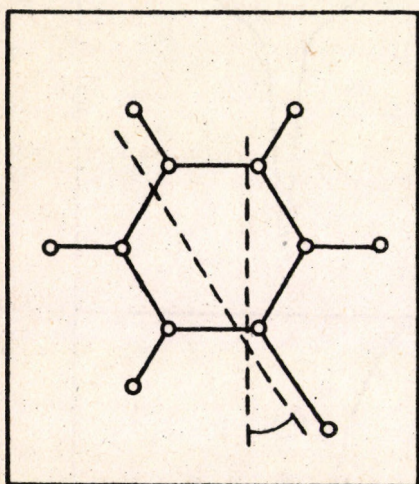


7. ábra

Az orto-brómfluorbenzol infravörös gőzspektrumának elméleti sávalakjai

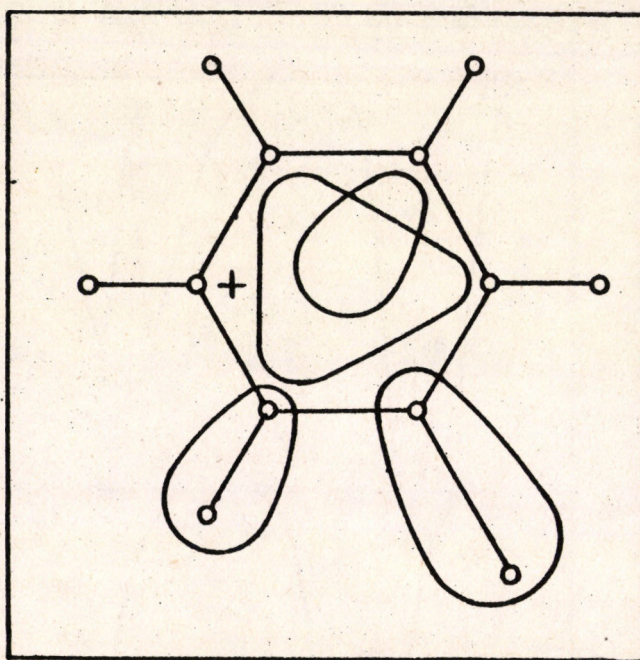


lik a C-Br vegyértékirány felé, ami arra mutat, hogy a bróm inkább követi a szénváz rezgését. Ennek megfelelően az o-klórfluorbenzol hasonló rezgésének frekvenciája nagyobb [11]. Átmenet az A és B konturok között az 1027 és 1116  $\text{cm}^{-1}$ -es sávok alakja (utóbbi frekvenciája a gőzspektrumban 1130  $\text{cm}^{-1}$ ). Ezek szerint az átmeneti momentum az elsőnél, mely C-X, illetve inkább C-Br vegyértékrezgés, a vízszintes tengellyel  $80^\circ$ -os szöget, a másodiknál, mely  $a_1$  pszeudoszimmetriájú C-H deformációs rezgés, az x-tengellyel  $-10^\circ$ -os szöget zár be. (Megjegyzendő, hogy a becslés hibája legalább  $\pm 15^\circ$ .) A sávkonturok alapján  $60^\circ$ -os szöget zár be a legkisebb tehetetlenségű tengellyel az 1238 és 1263  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciájú rezgések átmeneti momentuma. Egyik vázvegyértékrezgés, másik O-F vegyértékrezgés. Mindkettőnek megfelel az x-tengellyel bezárt  $-25^\circ$ -os szög. Végül hasonló kontur jelentkezik a 823  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciájú lélegzőrezgés sávjánál is, melyről - más helyen tisztázott jelenségek alapján - tudjuk, hogy a fluoratom is együtt rezeg a szénvázszal. Ennek alapján itt is érthető a vízszintessel zárt  $-25^\circ$ -os szög. A felsorolt rezgések közelítő normálkoordinátáit és az átmeneti momentumokat a 10. ábra szemlélteti.



8. ábra

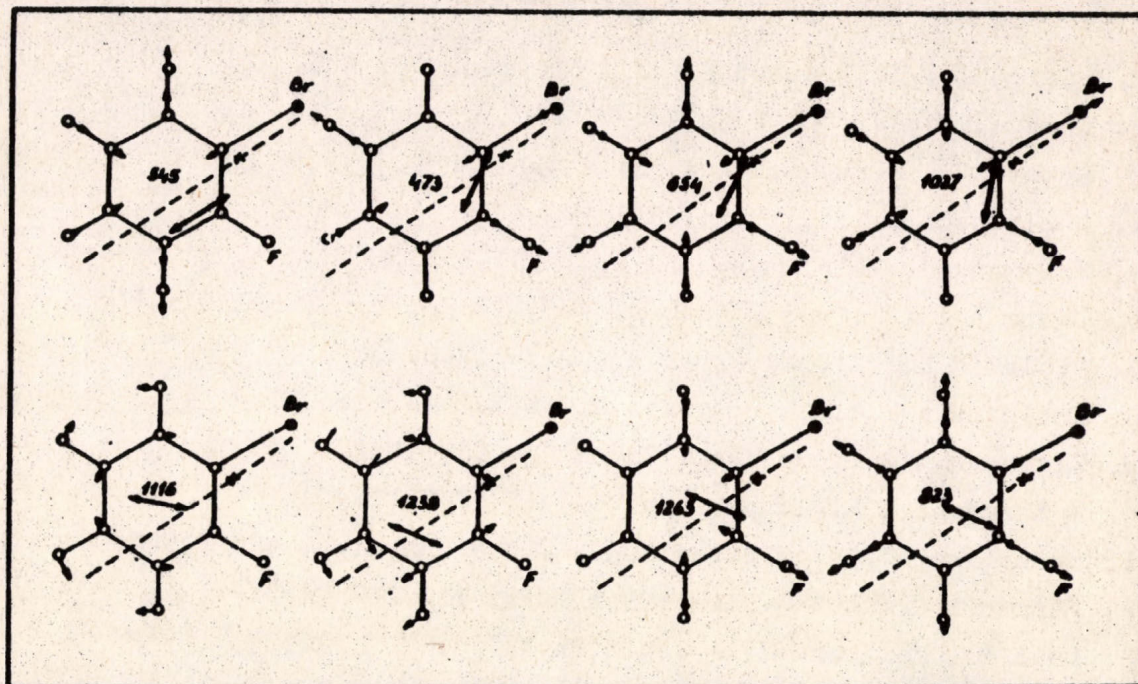
Az orto-brómfluorbenzol modellje, a legkisebb tehetetlenségi nyomatéku tengely megjelölésével



9. ábra

Az orto-brómfluorbenzol szkematikus elektroneloszlása





10. ábra

Az orto-brómfluorbenzol néhány rezgésének normálkoordinátái,  
megjelölve az átmeneti momentum irányát

#### Summary

The infrared and Raman-spectrum of o-bromofluorobenzene were investigated in liquid state and the infrared and ultraviolet spectra in vapour phase. The assignments of the normal frequencies were stated. In C-X bending vibrations the frequency splitting of the inphase and out-of-phase vibrations diminishes with the substitution of the heavier halogen. The stretching and perpendicular force constant of the C-X bond is determined rather by the +I while the inplane bending force constant rather by the -I effect of the halogen. The less electron density is found on the carbon atom in ortho position with the fluorine and in meta-position with the bromine. This fact determines the position of the dipole axis of the molecule. On the base of the band contours the directions of the transition moments were established in the inplane vibrations. From this one can conclude for the individual amplitude directions and magnitudes.



Irodalom

1. Dadieu A., Kohlrausch K.W.F. *Mh. Chem.* 60, 253, 426 (1932)
2. Herz E.: *ibid.* 76, 1 (1946)
3. Sponer H., Kirby-Smith J.S.: *J. Chem. Phys.* 9, 667 (1941)
4. Kohlrausch K.W.F., Ypsilanti: *Mg. Chem.* 66, 235 (1935)
5. Freymann R.: *Ann. Phys. (X)* 20, 243 (1933)
6. Lecomte J.: *J. Phys. Radium* 8, 489 (1937), 9, 13 (1938)
7. Plyler E.K.: *J. Chem. Phys.* 17, 218 (1949)
8. Kohlrausch K.W.F., Pongratz A.: *S.B. Akad. Wiss. Wien* 143 275 (1934)
9. Tintea H.: *Bull. Soc. Roum. Phys.* 43, 45 (1942)
10. Kohlrausch K.W.F.: *Mh. Chem.* 76, 215, 249 (1946)
11. Narasimham N.A., Nielsen J.R.: *J. Chem. Phys.* 24, 433 (1956)
12. Varsányi G.: *Acta Chim. Ac. Sci. Hung.* 13, 347 (1958)
13. Anno T., Matubara I.: *J. Chem. Phys.* 23, 796 (1955)
14. Varsányi G.: *Proc. Coll. Spectr. Int.* Pergamon 1960.
15. Varsányi G.: *Disszertáció, Acad. Sci. Hung.* 1960.
16. Varsányi G., Holly S., Faragó T.: *Spectrochim. Acta* sajtó alatt
17. Sponer H.: *Rev. Mod. Phys.* 14, 224 (1942)
18. Varsányi G.: *Acta Chim. Ac. Sci. Hung.* 25, 255 (1960)
19. Varsányi G., Holly S., Faragó T.: *Spectrochim. Acta*, sajtó alatt
20. Herzberg G., Teller E.: *Z. phys. Chem. B* 21, 410 (1933)
21. Stojiljkovic A., Whiffen D.H.: *Spectrochim. Acta* 12, 47 (1958)
22. Katritzky A.R., Jones R.A.: *J. Chem. Soc.* 3670 (1959)
23. Bellamy L.J.: *The Infrared Spectra of Complex Molecules.* Methuen 1954.
24. Herzberg G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure II.* Van Nostrand 1949.



# KONFORMÁCIÓS IZOMÉRIA LEHETŐSÉGE A PREDNIZOLONNÁL

/Előzetes közlemény/

Holly Sándor és Varsányi György

Érkezett: 1961. márc. 12.

## Összefoglalás

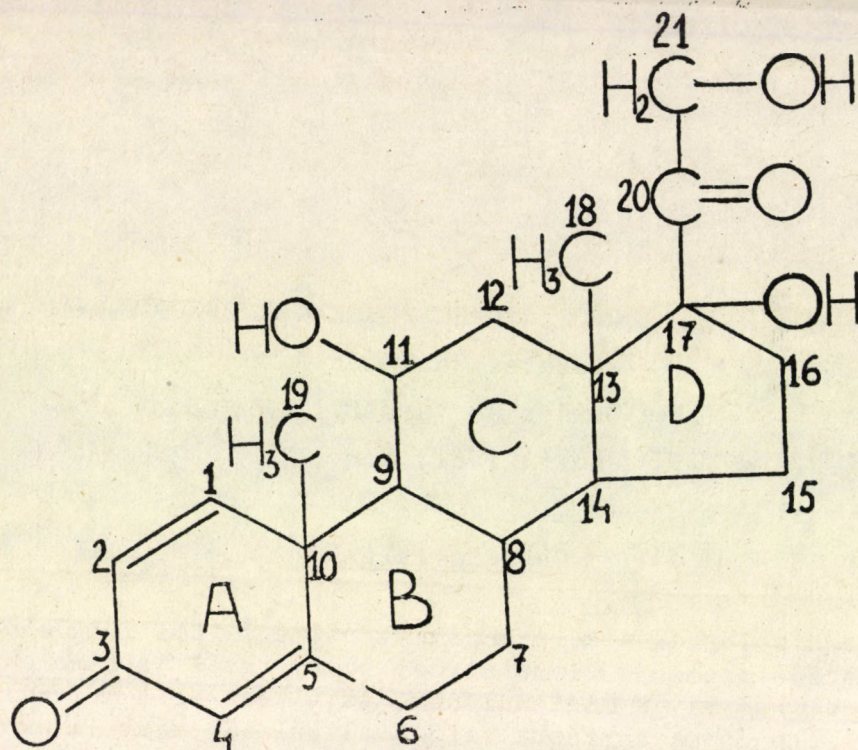
A prednizolonnak - keletkezési körülményeitől függően - két-féle konformációs izomerje lehetséges. Az egyiknél intramolekuláris hidrogén-hid alakul ki, a másiknál nem. Az elkészített molekulamodell szerint a kétféle forma egymásba való átalakulását térbeli okok gátolják, amennyiben a 21-es szénatomon lévő hidroxil csoport hidrogénje a 17-es és 20-as szénatomok közti kötés körüli elfordulás esetén ütközik a D gyűrű hidrogénjeivel, valamint a 13-as szénatomon lévő metil csoporttal.

A prednizolon szerkezete /1. ábra/ lehetővé teszi, hogy a 17-es és a 21-es szénatomokon lévő hidroxil csoportok különböző térál-lása folytán intramolekuláris hidrogén-hid alakuljon ki.

Az irodalomban közölt szinképet [1] NaCl prizmával vették fel s az OH vegyértékrezgés tartományában egyetlen erős sáv jelent meg. Jelen esetben ez a szinképrészlet LiF prizmával készült, melynek jobb felbontása lehetővé tette, hogy a különböző helyzetben lévő hidroxil csoportok sávjai ne egybefolyva, hanem különváltan jelenjenek meg.

A prednizolont hidrokortizonból készítik mikrobiológiai uton. Az általunk vizsgált prednizolont a Gyógyszeripari Kutató Intézetben állították elő. A kapott terméket frakcionált kristályosítással 5 frakcióra választották szét. Ezeknek külön-külön felvettük az infravörös szinképét, melyekből most a két legegységesebbnek látszó, feltevésünk szerint kétféle konformációs izomert képviselő vegyületet /jelölésük  $Pr_I$  és  $Pr_{II}$ / tárgyaljuk. A  $Pr_I$  szinképében  $3500\text{ cm}^{-1}$ -nél van egy váll, amely arra mutat, hogy még ez a frakció is tartalmaz egy kis mennyiséget a  $Pr_{II}$ -ből, melynek szinképében ezen a helyen erősebb sáv található. A többi három frakció - szinképeik alapján - e két-





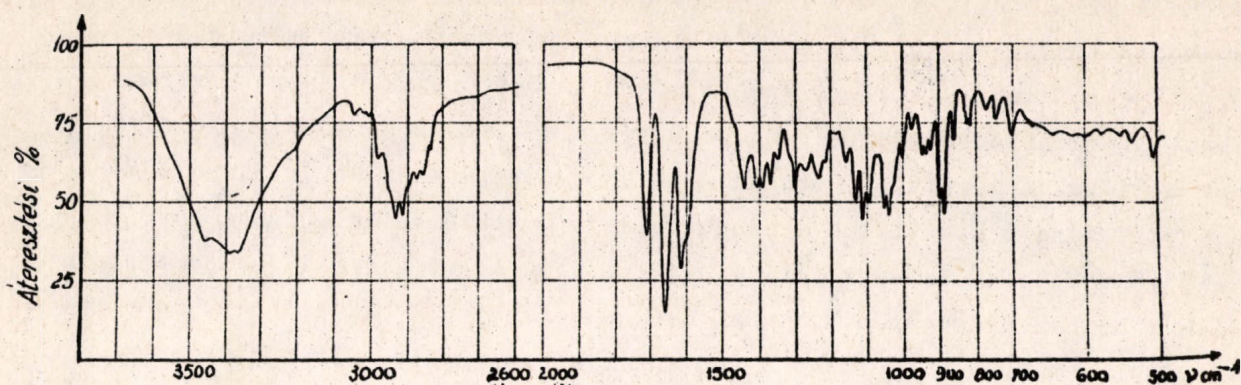
1. ábra

Konformációs izoméria lehetősége a prednizolonnál

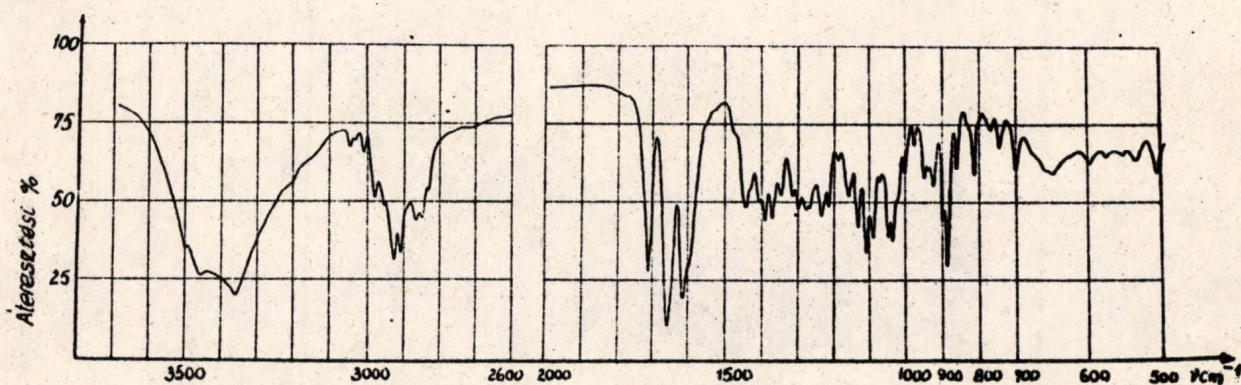
féle konformációs izomer keverékének tekinthető. A 2. ábra a  $\text{Pr}_I$ , a 3. ábra a  $\text{Pr}_{II}$  szinképét mutatja. Megfigyelhető, hogy az OH vegyértékrezgések tartománya nem azonos a két vegyületnél. Az I. táblázatban a kérdés tárgyalása szempontjából lényeges frekvenciákat, valamint néhány intenzívebb sáv frekvenciáját tüntettük fel egyelőre annak eldöntése nélkül, hogy az egyes frekvenciák melyik hidroxil csoport vegyértékrezgéséhez tartoznak.

Meg kell jegyeznünk, hogy a szinképekben két  $\text{C}=\text{O}$  vegyértékrezgésnek megfelelő frekvencia található annak megfelelően, hogy a  $3-\text{C}=\text{O}$  konjugációban van két kettőskötéssel, míg a  $20-\text{C}=\text{O}$  esetében nincs konjugáció. A konjugált  $\text{C}=\text{O}$  csoport vegyértékrezgésének frekvenciája mindkét szinképben  $1659\text{ cm}^{-1}$ -nél jelent meg.





2. ábra



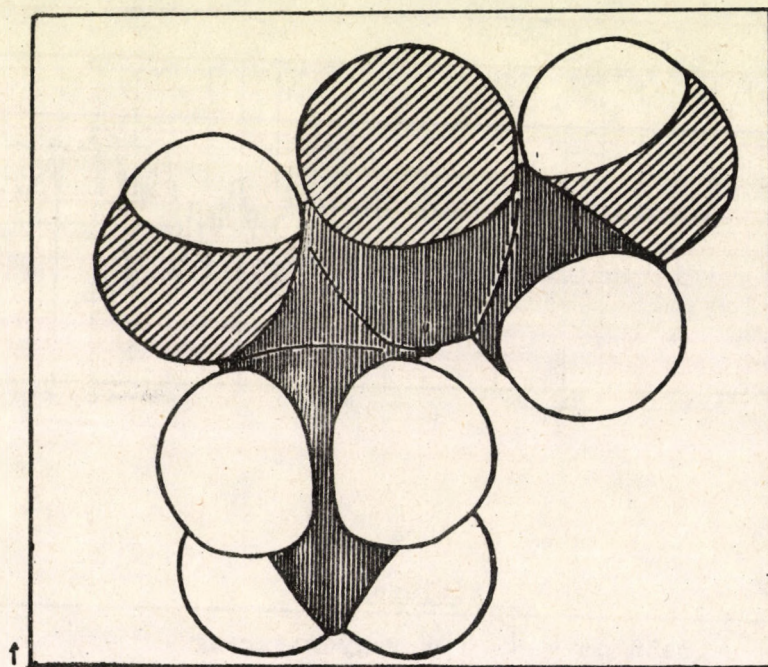
3. ábra

I. táblázat

Pr <sub>I</sub>	3458 cm <sup>-1</sup>	OH vegyértékrezgés
	3395 "	OH "
	3364 "	OH "
	1710 "	20-C=O csoport vegyértékrezgése
	1659 "	3-C=O " "
	1617 "	konjugált C=C kötés vegyértékrezgése
Pr <sub>II</sub>	3500 cm <sup>-1</sup>	OH vegyértékrezgés
	3458 "	OH "
	3364 "	OH "
	1714 "	20-C=O csoport vegyértékrezgése
	1659 "	3-C=O " "
	1617 "	konjugált C=C kötés vegyértékrezgése



A két frakció  $20-C=O$  vegyértékrezgésének frekvenciája  $4\text{ cm}^{-1}$ -el különbözik egymástól. Bár ez a változás kicsiny, fel kellett tételeznünk, hogy a 17-es, illetve a 21-es szénatomokon lévő hidroxil csoportok valamelyike, vagy mindkettő hidrogén-hidat képez a  $20-C=O$  csoport oxigénjével s ennek a hidnak a megszűnése okozza a  $20-C=O$  vegyértékrezgés frekvenciájának a változását. Elkészítve a prednizolon D gyűrűjének és a rajta lévő  $\alpha$ -ketol csoport molekulamodelljét, kiderült, hogy a két hidroxil csoport egyike sem képezhet hidrogén-hidat a  $20-C=O$  csoporttal. /A két hidroxil csoport hidrogénje a molekulamodellben olyan méretben szerepel, mely a hidrogén-hidban lévő hidrogént képviseli/. A 4. ábra oldalnézetben ábrázolja ezt a helyzetet, amely feltételezésünk szerint a  $\text{Pr}_{\text{II}}$  ezen molekularésze térbeli elhelyezkedésének felel meg.



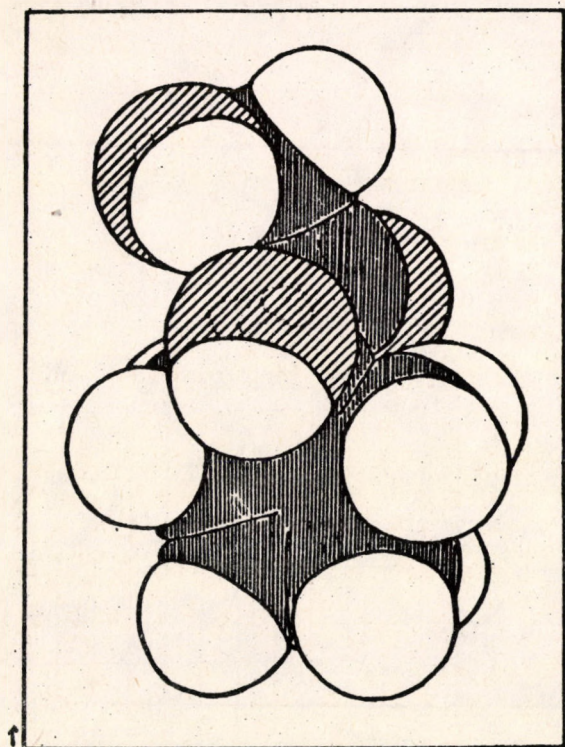
4. ábra

A függőlegesen csikozott gömbök a szén atomokat, a ferdén csikozottak az oxigén atomokat, az üresen hagyottak a hidrogén atomokat ábrázolják

Az 5. ábra egy más helyzetben mutatja be a D gyűrűt és a rajta lévő  $\alpha$ -ketol csoportot. Ezen előlnézeti képen jól látható, hogy a 21-es szénatomon lévő hidroxil csoport hidrogénje érintkezik a 17-es szénatom hidroxil

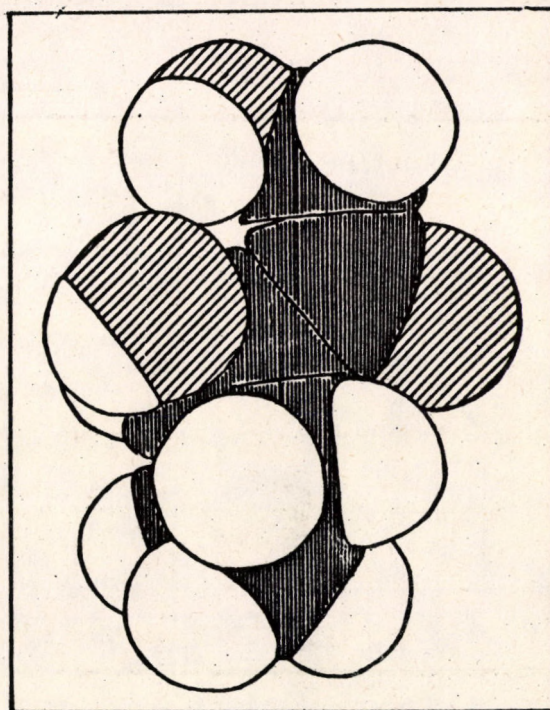


csoportjának az oxigénjével, tehát a hidrogén-hid kialakulásának megvan térbeli közelség folytán - a lehetősége. A 6. ábra ugyanezt a helyzetet oldalnézetben mutatja be. Feltevésünk szerint ez a szerkezet hozható összhangba a  $\text{Pr}_I$  infravörös szinképével.



5. ábra

A függőlegesen csikozott gömbök a szén atomokat, a ferdén csikozottak az oxigén atomokat, az üresen hagyottak a hidrogén atomokat ábrázolják



6. ábra

A konformációs izomerek egymásba való átalakulása gátolt, amennyiben a D gyűrű hidrogénjei és a 13-as szénatomon lévő metil csoport ütközik a 21-es szénatomon lévő hidroxil csoport hidrogénjével, ha megpróbáljuk az  $\alpha$ -ketol csoportot a 17-es és 20-as szénatomot összekötő tengely körül elforgatni.

A 21-es szénatom hidroxil csoportjának hidrogén-hidban való részvétele, vagy szabad hidroxil alakjában való létezése kismértékben befolyásolja a  $20-\text{C}=\text{O}$  vegyértékrezgés frekvenciáját, valamint megmagyarázza a 21-es szénatomon lévő két hidrogén deformációs rezgéseinek a szinképben észlelhető változását is.



Az eddigiek alapján a II. táblázatban adjuk meg a már közölt csoportfrekvenciák besorolását. Látható, hogy két OH frekvencia nem változik, viszont a harmadik  $3395\text{ cm}^{-1}$ -ről  $3500\text{ cm}^{-1}$ -re tolódik el. Annak eldöntése, hogy a változatlanul maradt két OH frekvencia közül melyik tartozik a 11-es, vagy a 17-es szénatomon lévő hidroxil csoport-hoz, további vizsgálatokat igényel.

II. táblázat

Pr <sub>I</sub>	$3458\text{ cm}^{-1}$	A 17-es, vagy 11-es szénatomon lévő hidroxil csoport vegyértékrezgése.
	$3395\text{ ''}$	A 21-es szénatomon lévő hidroxil csoport vegyértékrezgése. Ez a hidroxil csoport hidrogénhidban van a 17-es szénatomon lévő OH oxigénjével.
	$3364\text{ ''}$	A 11-es, vagy a 17-es szénatomon lévő hidroxil csoport vegyértékrezgése.
	$1710\text{ ''}$	$20\text{-C=O}$ csoport vegyértékrezgése.
	$1659\text{ ''}$	$3\text{-C=O}\quad ''\quad ''$
	$1617\text{ ''}$	Konjugált C=C kötés vegyértékrezgése
Pr <sub>II</sub>	$3500\text{ cm}^{-1}$	A 21-es szénatomon lévő hidroxil csoport vegyértékrezgése, miután megszűnt a hidrogén-hid a 17-es szénatom hidroxil csoport-jával.
	$3458\text{ ''}$	A 17-es, vagy 11-es szénatomon lévő hidroxil csoport vegyértékrezgése.
	$3364\text{ ''}$	A 11-es, vagy 17-es szénatomon lévő hidroxil csoport vegyértékrezgése.
	$1714\text{ ''}$	$20\text{-C=O}$ csoport vegyértékrezgése
	$1659\text{ ''}$	$3\text{-C=O}\quad ''\quad ''$
	$1617\text{ ''}$	Konjugált C=C kötés vegyértékrezgése

#### Kísérleti rész

A szinképeket Zeiss-féle UR-10, kétsugármentes infravörös spektrográffal készítettük, KBr-technika alkalmazásával. 1 gr KBr-ba 3 mg anyagot mértünk be és megfelelő porítás után különleges acélból készült présformában hidraulikus prés segítségével négyzetcentiméterenként 8000 atmoszféra nyomással állítottuk elő az infravörös felvételre alkalmas KBr pasztillákat.



A szinképeken az áteresztési százalékot ábrázoltuk a hullám-szám/ $\lambda$ )  $\text{cm}^{-1}$  /függvényében. 500-700  $\text{cm}^{-1}$ -ig KBr, 700-2000  $\text{cm}^{-1}$ -ig NaCl, 2600  $\text{cm}^{-1}$  felett LiF prizrát alkalmaztunk.

A felvételi körülmények: résprogram:	4
regisztrálósebesség:	50 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$
tűsebesség:	50
papirsebesség:	12
erősítő:	5,1
sávszélesség:	1
késleltető:	2

Ezen a helyen mondunk köszönetet a Gyógyszeripari Kutató Intézetnek a rendelkezésünkre bocsátott vegyületekért, valamint Imre Lajos vezető technikuskak a vizsgálatok technikai részének elvégzéséért.

#### Irodalom

- 1 Gennaro A.R., Osol A.: J.Amer.Pharm. 368 (1958)







A Magkémiai Osztály közleményei

Osztályvezető:

Dr. Lengyel Tamás, a kémiai tudományok kandidátusa  
ÖSSZEFÜGGÉSEK AZ ELKÜLÖNÍTÉSI TÉNYEZŐ ÉS A TÖMEGHATÁS  
TÖRVÉNY KÖZÖTT BINER IONCSERÉS EGYENSÜLYOK ESETÉBEN

Lengyel Tamás és Jász Árpád

Érkezett: 1961. máj.2.

Összefoglalás

Egyértékű biner kationrendszerek esetében megállapítottuk, hogy a különböző ionokat a hozzájuk tartozó  $RF_{max}$  értékek szerint besorolva a szóbanforgó ionok relatív szelektivitására megállapított ismert sorrend adódik. Ugyanakkor az is kitűnt, hogy különböző oldatkonzentrációknál az  $RF$  érték, a tömeghatástört, valamint a relatív szelektivitás-érték szerinti sorrend is változik.

Az elkülönítési tényezőnek a gyantafázis összetételétől való függését vizsgálva megállapítható, hogy hig oldatok ioncserélő gyantával végzett dekontaminálása esetén a rentábilisan kihasználható kapacitás a névleges kapacitásnak mintegy 20-30 %-a

Elméleti összefüggést vezettünk le a tömeghatástört és ionkoncentráció anomális kapcsolatának magyarázatára; ezen összefüggés segítségével nyert eredményeket egy modell-rendszeren kísérletileg is igazoltuk.

Előző közleményeinkben [1,2] beszámoltunk azokról a vizsgálatokról, amelyeket három biner kationrendszer ioncserélő mügyantán beálló egyensúlyának meghatározására végeztünk. E vizsgálatok során olyan módszert dolgoztunk ki, amelynek segítségével néhány kísérleti pontból kiindulva tetszőleges ionkoncentrációnál meghatározható az elkülönítési tényező maximális értéke és az ehhez tartozó ionkoncentráció.

Munkánk további részében az egyértékű kationrendszerek mellett többértékű biner kationrendszerek egyensúlyára vonatkozóan is végeztünk vizsgálatokat, és méréseinket kiterjesztettük  $RF$ -nek a gyantafázis összetétele függvényében bekövetkező változásának tanulmányozására is.



Méréseinket az előző közleményben ismertettekhez hasonlóan sztatikus módszerrel végeztük. A kísérletekhez felhasznált Dowex 50-WX-8 gyanta előkészítése, az egyensúly beállításának körülményei, a használt apparatura és az alkalmazott anyagok mindenben megegyeztek az ismertettekkel. A gyantafázis változó összetételét azáltal biztosítottuk, hogy a kérdéses kísérletben szereplő ionokkal telített gyantákból megfelelő arányú keverékgyantát készítettünk, amit aztán az eddigiekben is alkalmazott módon 48 órán át duzzasztva hoztunk érintkezésbe a kevésbé preferált ionnal telített gyanta esetében maximális elkülönítési tényezőt eredményező ionkoncentrációjú oldattal.

Az egyértékű biner rendszerek esetében az elkülönítési tényező és a tömeghatástört ionkoncentrációtól való függésére irányuló vizsgálatainkat a Cs-H, Cs-Na, Cs-K, Ag-H, Ag-Na, Ag-K, Tl-H, Tl-Na, Tl-K, Tl-Cs és Tl-Ag ionpárokkal végeztük, ahol az előlállók az oldatban szereplő, radioaktív nyomjelzővel jelzett preferált ionok, másodikként megadottak pedig a gyantafázis telítésére használt ionok.

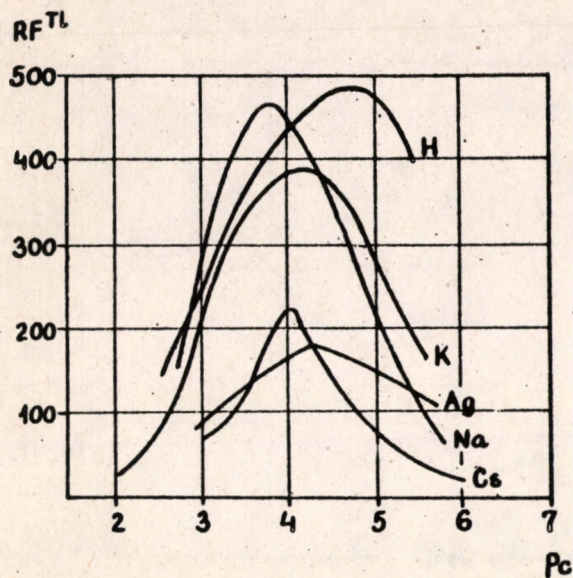
A kapott eredményeket az 1.-6. ábrán tüntettük fel. A mérési eredményekből szerkesztett görbék az előző közleményben [2] megadott összefüggések alapján számítottakkal azonos lefutásuaknak bizonyultak, ami az összefüggések jó alkalmazhatóságának további alátámasztásául szolgál.

Az ábrák alapján megállapítható, hogy egyértékű ionpárok esetében az elkülönítési tényező maximális értéke az alkálifémekre vonatkozóan annál nagyobb, minél nagyobb a korrespondeáló hidratált ionok rádiuszai közötti különbség, vagyis az  $RF_{max}$  értéke annál nagyobb, minél kisebb az eltávolítandó preferált ionnal kölcsönhatásba lépő alkáli fém atomsúlya; ugyanakkor az igen nagymértékben polarizálódó Ag és Tl ion kiemelkedő preferáltsága is szembetűnő.

Látható tehát, hogy ugyanazon preferált ion esetében a kevésbé preferált ionokat az  $RF_{max}$  értékek szerint besorolva olyan sorrend adódik, amely összhangban áll az egyértékű ionok relatív szelektivitására vonatkozóan már többek által megállapítottakkal [3-6].

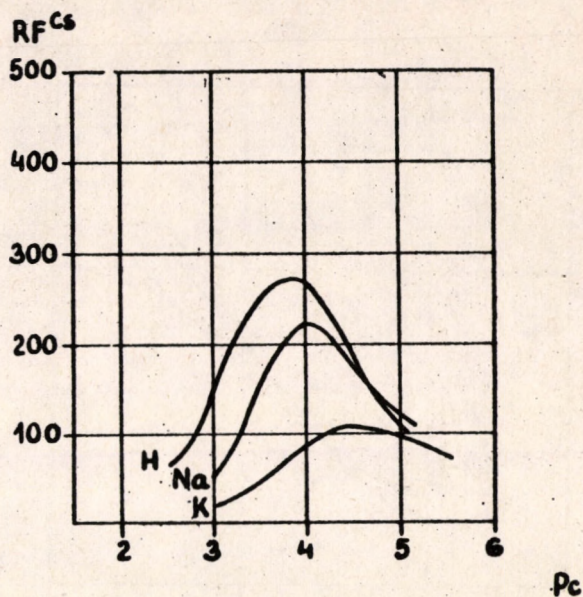
Meg kell jegyeznünk, hogy ezek az összefüggések csak kvalitatív jellegűek. Az ábrákból ugyanakkor az is kitűnik, hogy az elkülönítési tényező maximumai más-más koncentráció értékeknél jelentkeznek, másrésről a  $p_K$ , ill.  $RF$  görbék meredeksége is különböző; ez azt jelenti, hogy tulajdonképpen a szelektivitás is az oldatkoncentráció függvénye, aminek elsősorban többkomponensű rendszerek esetében lehet jelentősége.





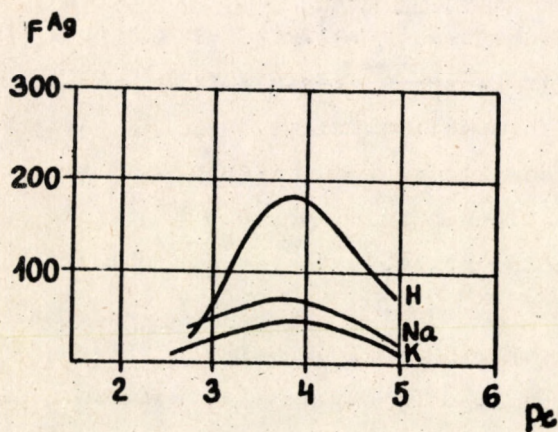
1. ábra

Az elkülönítési tényező változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával a Tl-H, Tl-Na, Tl-K, Tl-Cs és Tl-Ag rendszerben



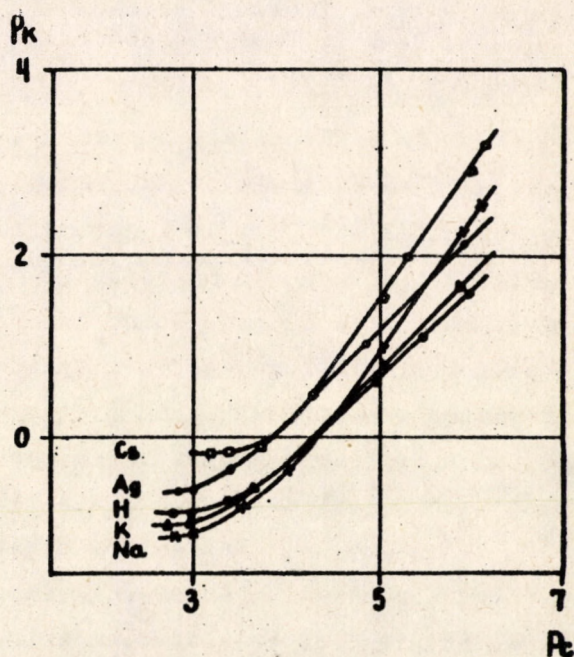
2. ábra

Az elkülönítési tényező változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával a Cs-H, Cs-Na és Cs-K rendszerben



3. ábra

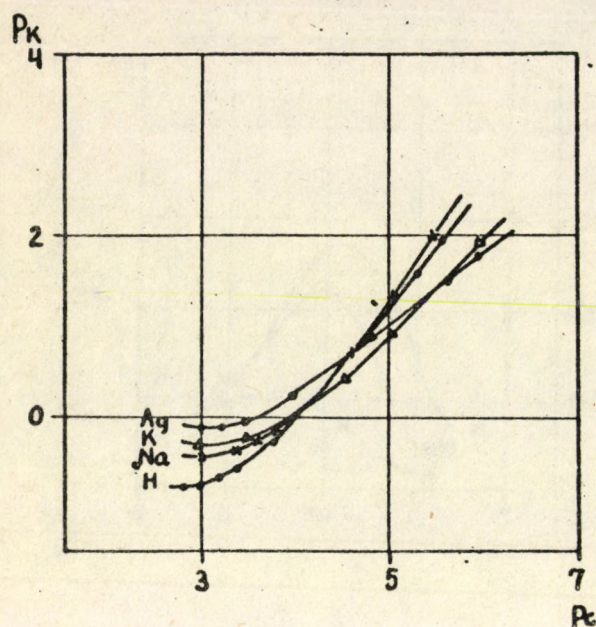
Az elkülönítési tényező változása az A tömeghatástört negatív logaritmusával az Ag-H, Ag-Na és Ag-K rendszerben



4. ábra

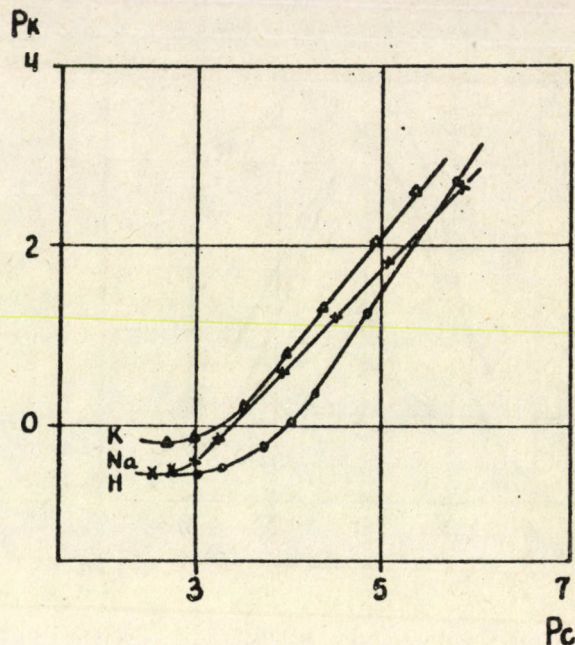
Az elkülönítési tényező változása az A tömeghatástört negatív logaritmusával az Ag-H, Ag-Na és Ag-K rendszerben





5. ábra

A tömeghatástört negatív logaritmusának változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával a Cs-H, Cs-Na, Cs-K és Cs-Ag rendszerben



6. ábra

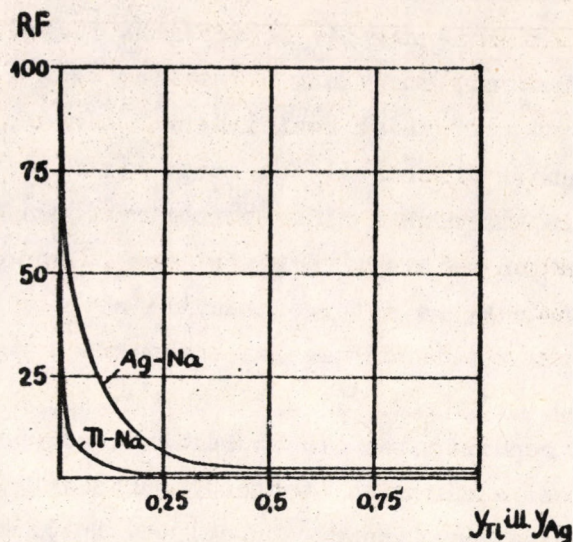
A tömeghatástört negatív logaritmusának változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával az Ag-H, Ag-Na és Ag-K rendszerben

Az elkülönítési tényezőnek a gyantafázis összetételétől való függését a Tl-Na és Ag-Na rendszereken vizsgáltuk az  $RF_{\max}$ -hoz tartozó, tehát az elkülönítés szempontjából optimális oldatkonzentráció mellett, és a kapott értékeket a 7. ábrán mutatjuk be a preferált ionnak a gyantafázison beállított moltörtje függvényében. Az ábra alapján megállapítható, hogy hig oldatok dekontaminálása esetén a gyanta előnyösen kihasználható kapacitása a névleges kapacitásnak csak mintegy 20-30 %-a; ezen felül ugyanis  $RF$  értéke olyan kicsi lesz, hogy az alkalmazandó gyantamennyiség, ill. a dekontaminálási idő jelentékenyen és előnytelenül megnő.

A szerzett tapasztalatok alapján további kísérleti munkánk a többértékű biner kationrendszerek vizsgálatára irányult. E vizsgálatoknál az ionkoncentrációt val/literben adtuk meg, a tömeghatástörtet pedig az alábbi összefüggésnek megfelelően számítottuk:

$$K_B^A = \frac{\nu_A^{z_B} \mu_B^{z_A}}{\nu_B^{z_A} \mu_A^{z_B}} \quad (1)$$

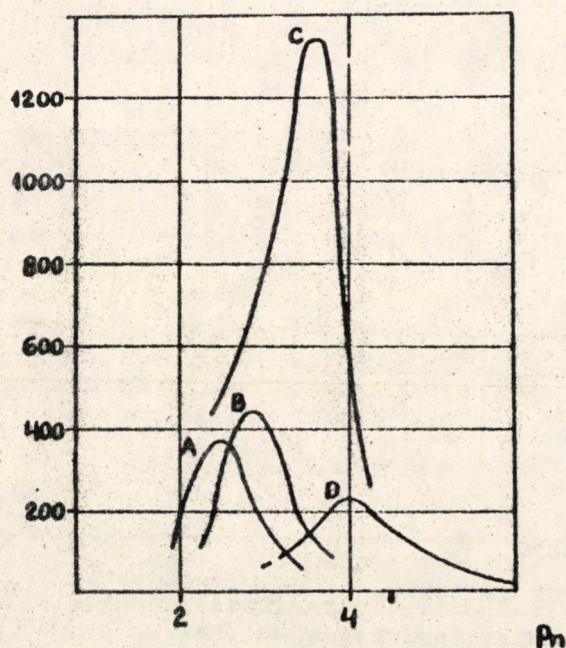




7. ábra

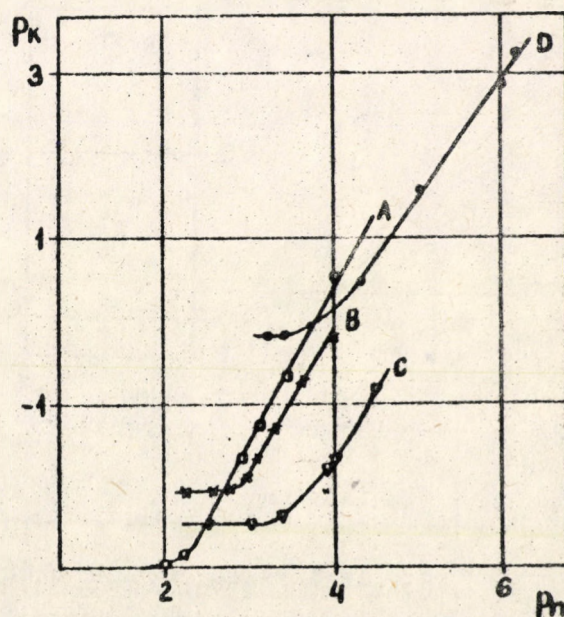
Az elkülönítési tényező változása a gyantafázis összetételével a Tl-Na és Ag-Na rendszerben

A Th-Cs, Fe-Cs, Co-Cs és Tl-Cs rendszerrel lefolytatott mérések eredményét a 8. ábrán mutatjuk be. Az ábrából kitűnik, hogy az elkülönítési tényező az ionkoncentráció függvényében éles maximumot vesz fel.



8. ábra

Az elkülönítési tényező változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával. A: Th-Cs; B: Fe-Cs; C: Co-Cs; D: Tl-Cs rendszer



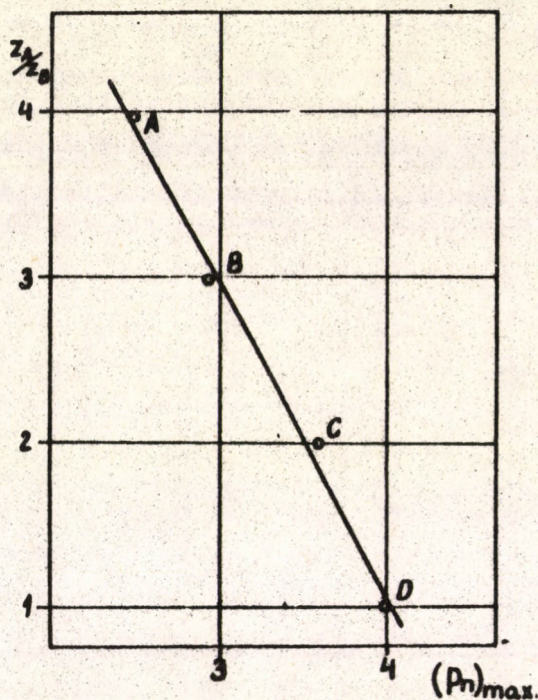
9. ábra

A tömeghatástört negatív logaritmusának változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával. A: Th-Cs; B: Fe-Cs; C: Co-Cs; D: Tl-Cs rendszer



A 9. ábrán a mérési eredmények alapján az egyes rendszerekre az 1. összefüggés szerint számított tömeghatástörtek negatív logaritmusait tüntettük fel az ionkoncentráció negatív logaritmus függvényében. Megfigyelhető, hogy a tömeghatástört, amely hig oldatokban csak a gyantafázis megfelelő hatványokon vett aktivitási koefficiensei hányadosával különbözik a termodinamikus egyensúlyi állandótól, az ionkoncentrációval erősen változik. Minthogy a gyantafázis valamennyi oldat-koncentrációnál telített, a tömeghatástörtnak az előbbieken említett változása nem tulajdonítható az aktivitási koefficiensek hatásának, és a termodinamikai szempontból nem indokolható ellentmondás más okokra vezetendő vissza, amelyekre a későbbiekben még visszatérünk.

Ha az egyes rendszereket alkotó kationok vegyértékének aránya, és az elkülönítési tényező maximumához tartozó ionkoncentráció negatív logaritmus közötti összefüggést grafikusan ábrázoljuk, a 10. ábrán látható egyenest kapjuk.



10. ábra

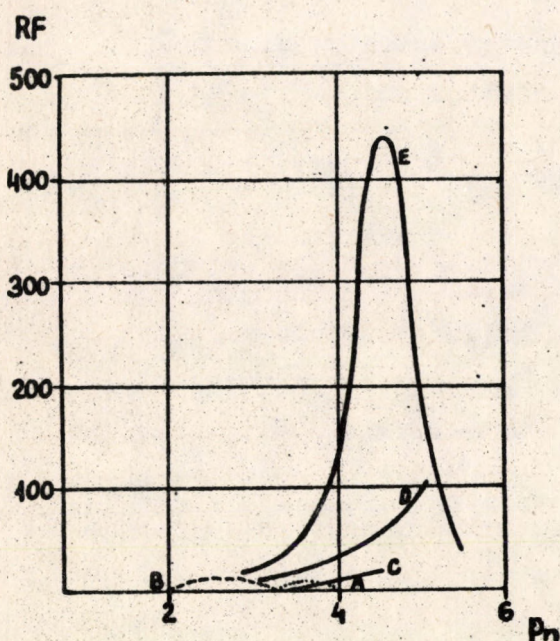
Az ion-vegyértékek arányának változása az  $RF_{\max}$ -hoz tartozó ionkoncentráció negatív logaritmusával. A: Th-Cs; B: Fe-Cs; C: Co-Cs; D: Tl-Cs rendszer



Ha a vizsgált rendszer mindkét komponense többértékű, úgy az említett összefüggések már bonyolultabbak.

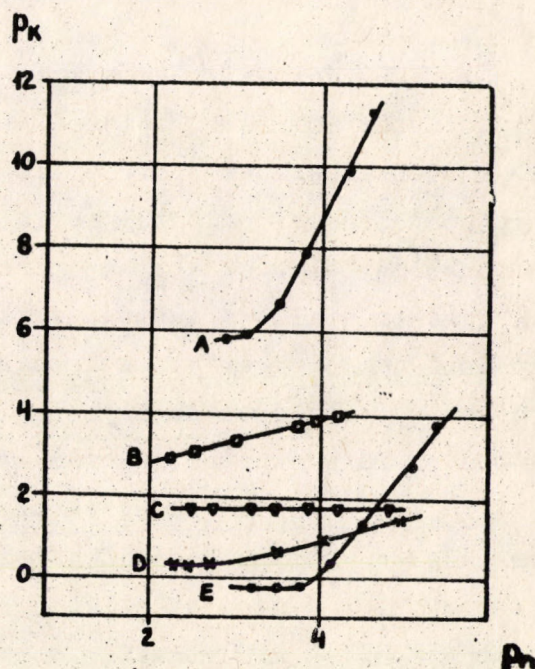
A többértékű kationok alkotta rendszerek közül a 4:2, 4:3, 3:2, 3:3 és 2:2 vegyértékarányokat képviselő Th-Co, Th-Fe, Fe-Co, Fe-Al és Co-Ca kation-párokra vonatkozó elkülönítési tényezőket határoztuk meg. A négyértékű kationok hidrolizise miatt további négyértékű kationrendszerek vizsgálata nem volt lehetséges.

A kapott eredményeket a 11. és 12. ábra szemlélteti. A 12. ábra görbéinek összehasonlításából az tűnik ki, hogy a tömeghatás-törvénytől való eltérés ezeknél a rendszereknél is jelentkezik, kivéve a Fe-Al rendszert az eltérés a Co-Ca rendszernél sem jelentős.



11. ábra

Az elkülönítési tényező változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával. A: Th-Fe; B: Th-Co; C: Fe-Al; D: Co-Ca; E: Fe-Co rendszer



12. ábra

Az ionkoncentráció negatív logaritmusának változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával. A: Th-Fe; B: Th-Co; C: Fe-Al; D: Co-Ca; E: Fe-Co rendszer

A többi rendszernél az ionkoncentráció változásával a  $p_K$ , és ennek megfelelően az RF is igen erősen változik. Említésre méltó, hogy a Fe-Al és a Co-Ca esetében az RF görbéknek nincs is maximuma, ill. a víz-



gálható tartományban a görbéknek csak felmenő ága jelentkezik; feltételezhető, hogy e rendszereknél az RF optimum a még kisebb ionkoncentráció felé tolódik el.

### Az eredmények tárgyalása

Az 1.-6, 8.-9. ill. a 11. és 12. ábrák görbéi anomális lefutásának magyarázatára térjünk vissza egy előző közleményünkben [2] felírt elméleti összefüggésre, amely szerint

$$RF = 1 + \frac{K_B^A}{2} \left( \frac{1-q}{q} \right) + \sqrt{\frac{K_B^A^2}{4} \frac{(1-q)^2}{q^2} + \frac{K_B^A}{q}} \quad (2)$$

ahol

$$q = \frac{c \cdot V}{m} \quad (3)$$

Az elkülönítési tényezőkre vonatkozó vizsgálatoknál a folyadékfázisban az aktivitási koeficiensek a nagy hígítás miatt egységnyinek vehetők, a gyantafázisban pedig az aktivitási koeficiens a majdnem kizárólag egy komponenssel való teljes telítettség miatt állandó értéknek tekinthető. Ennek megfelelően a  $p_K$ - $p_C$  görbék vízszintes szakaszához tartozó  $p_K$ , ill.  $K_B^A$  gyakorlatilag a termodinamikai egyensúlyi állandónak felel meg, és így ennek a 2. egyenletben konstansként kellene szerepelnie. Fentiek értelmében RF értékének az egyenlet jellege miatt monoton növekednie kellene a  $p_K$  függvényében, és nem maximum-görbe szerint változnia.

Az ellentmondás oka csak az lehet, hogy a 2. egyenletben  $q$  értéke nem állandó. Minthogy  $q$  kifejezésében  $c$  és  $V$  értéke kísérletileg állandó, csak  $n$ , a kapacitás értéke változhat a  $p_n$  függvényében, és okozhatja az RF görbék maximumait.

A kérdés megvilágítására számításokat folytattunk arra vonatkozóan, hogy az említett görbék vízszintes szakaszát a megfelelő  $p_n$  tartományba meghosszabbítva, tehát a termodinamikailag helyes  $K_B^A$  konstans feltételezést posztulálva milyen  $\Delta m$  kapacitás-változás adódik.

Egyértékű-egyértékű ioncsere esetén

$$\left\{ K_B^A = \frac{\nu_A \left[ 1 - \frac{c_A^0 / RF}{c_A^0 + \Delta m} \right]}{(1 - \nu_A) \frac{c_A^0 / RF}{c_A^0 + \Delta m}} \right. \quad (4)$$



és ebből átrendezéssel kapjuk, hogy

$$\nu_A = \frac{\frac{K_B^A}{c_A^0 + \Delta m}}{\frac{c_A^0}{RF}} + (K_B^A - 1) \quad (5)$$

Írjuk fel most A komponensre az anyagmérleget. E szerint

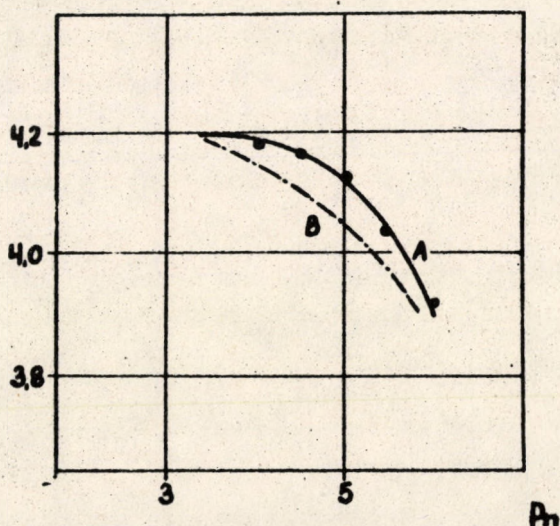
$$c_A^0 = (c_A^0 + \Delta m) \frac{\frac{c_A^0}{RF}}{c_A^0 + \Delta m} + m \nu_A - \Delta m \nu_A \quad (6)$$

Az 5. és 6. egyenlet összevetéséből kapjuk, hogy

$$\Delta m = \frac{(m - c_A^0 + \frac{c_A^0}{RF}) K_B^A + c_A^0 (2 - RF - \frac{1}{RF})}{RF - 1 + K_B^A} \quad (7)$$

A Tl-Cs rendszer esetében a  $\Delta m$ -re kapott (7) egyenlettel számításokat folytattunk a gyanta-kapacitás meghatározására. A kapott eredményeket a 13. ábra "A" görbéje szemlélteti.

$10^{-3} m$



13. ábra

A gyantakapacitás változása az ionkoncentráció negatív logaritmus függvényében a Tl-Cs rendszerben A ; a (7) egyenlet szerint számított értékek

B:  $^{204}\text{Tl}$  jelzéssel kísérletileg kapott értékek, bejelölt pontok:

$^{204}\text{Tl}$  és  $^{134}\text{Cs}$  nyomjelzéssel kísérletileg kapott értékek



Az ábrából kitűnik, hogy az extrém hig tartományban a gyantakapacitás /aktivitás/ erősen csökken. Ez kvalitatíve összhangban áll azzal a megállapítással, amit a kapacitásváltozásra vonatkozóan kísérleteink alapján tettünk.

E kísérleteknél alkalmazott körülmények megegyeztek az RF-méréseknél alkalmazottakkal; eltérés csupán az volt, hogy a megfelelő formájú gyantához ugyanazon ion jelzett változatát adtuk, és az ionkoncentrációt fokozatosan változtattuk. Az egyensúlyi érintkeztetés biztosítása után a folyadékfázisból vett minta radioaktivitásának mérésével megállapítható volt, hogy a jelzett ionok megoszlása nem az előzetesen meghatározott kapacitás és a külső ionkoncentráció szerint alakult, hanem attól kis mértékben eltért. A példaképpen idézett Tl-Cs rendszer esetében tapasztalt eredményeket a 13. ábra "B" görbéje mutatja be.

Meg kell jegyeznünk, hogy a (7) egyenlet szerint számított és a fent leírt módszerrel kísérletileg meghatározott értékek teljesen nem egyezhetnek meg, mert a kísérleti módszernél alkalmazott, egy komponenssel telített gyanta esetén kialakuló körülmények nem felelnek meg a számításokhoz az RF mérések alapján tekintetbe vett keverék-gyantánál fellépő kölcsönhatásoknak.

Az elméleti számítások alátámasztására még egy kísérletsorozatot végeztünk. A példaképpen választott Tl-Cs rendszer esetében ugyanis lehetőség nyílt arra, hogy extrém hig tartományban mindkét ionkoncentrációját külön-külön is meghatározzuk, mert mind a Tl, mind a Cs radioaktív izotópja megfelelően nagy fajlagos aktivitásban állt rendelkezésre.

E kísérleteknél úgy jártunk el, hogy minden ionkoncentrációhoz tartozó RF-mérést kétszeresen végeztünk el: egyszer a kiindulási oldatban lévő Tl-ot, egyszer pedig a megfelelő keverék-gyantán helyetfoglaló Cs-ot jeleztük, és külön-külön határoztuk meg az aktivitásokat, ill. koncentrációkat.

A két mérési eredményt összevetve megállapítható volt, hogy az egyensúlyi érintkeztetés után oldatban lévő ionok közül mennyi tulajdonítható az ioncserének, és mennyi a gyantakapacitás csökkenésének. A kapacitás-változás minden bizonnyal az ionkoncentráció változásával párhuzamosan végbemenő szorpciós folyamatok, valamint a gyanta aktivitásában bekövetkezett változások eredménye.



A kapacitás-változásra kapott értékeket a 13. ábrán feltüntetett pontok szemléltetik. E pontok az "A" görbe mentén helyezkednek el, és a számításokkal kapott eredményeket messzemenően igazolják; ez a korábbiakban említett látszólagos termodinamikai ellentmondás kielégítő magyarázatát adja.

### Summary

In case of binary monovalent cationic systems it has been stated that, when ranging the different ions in a sequence of the appertaining values of  $RF_{max}$ , the known order of succession established for the relative selectivity of the ions concerned is obtained. At the same time it has been shown that in case of different solution concentrations the values of the removal factor and of the mass-action quotient as well as the sequence stated according to the relative selective selectivity, change.

The dependence of the removal factor on the composition of the resin phase was investigated too. It has been established that in case of decontaminating dilute radioactive solutions by resins, the capacity which can be profitably utilized is about 20-30 % of the nominal capacity.

A theoretical relationship has been deduced in order to explain the anomalous correlation between the mass-action quotient and the ionic strength. The results obtained theoretically were experimentally justified with a model system.

### Irodalom

1. Jász Á., Lengyel T.: KKKI Közl. 5, 141 /1959/.
2. Lengyel T., Jász Á.: KKKI Közl. 5, 127 /1959/.
3. Buser W. Graf P., Grütter W.F.: Physikalische Chemie des Ionenaustausches /Verlag Sauerlander, Aarau und Frankfurt a. M.,/ 1955.
4. Nachod F.C., Schubert J.: Ion Exchange Technology /Academic Press, New-York,/ 1956.
5. Boyd G.E., Schubert J., Adamson A.W.: J. Am. Chem. Soc. 69, 2818 /1947/.
6. Bonner O.D., Argersinger W.J., Davidson A.W.: J. Am. Chem. Soc. 74, 1044 /1952/.



Alkalmazott jelölések

$c$	molaritás g/mol/liter oldat
$m$	gyantakapacitás val/g H gyanta
$\Delta m$	gyantakapacitás-csökkenés val/g H gyanta
$q$	a (3) egyenletben definiált érték
$z$	elektrokémiai vegyérték
$K_B^A$	az (1) egyenlet szerint definiált tömeghatástört
$V$	oldattérfogat liter/g-H gyanta
$R_F$	elkülönítési tényező
$R_F^{\max}$	elkülönítési tényező maximális értéke
$p_K$	a tömeghatástört negatív logaritmus
$p_c$	a mol/literben kifejezett ionkoncentráció negatív logaritmus
$p_n$	a val/literben kifejezett ionkoncentráció negatív logaritmus
$\mu_A$	"A" komponens ekvivalens-törtje a folyadékfázisban
$\nu_A$	"A" komponens ekvivalens-törtje a gyantafázisban

Indexek

A	preferált ion
B	kevésbé preferált ion
o	kiindulási állapot



## FÉM-ELEKTROLIT HATÁRFELÜLETEKEN VÉGBEMENŐ FOLYAMATOK

## VIZSGÁLATA IZOTÓPCSERE UTJÁN

Palágyi Tivadar

Érkezett: 1961. jun.20.

Összefoglalás

Vizsgáltuk, hogy a radioaktív és inaktív ezüst ionokat tartalmazó oldatba merülő ezüstlemez felületén lejátszódó folyamatokat, ill. a lemez felületére jutó radioaktív ionok mennyiségét hogyan befolyásolja az oldatba merített ezüstlemez előkezelése, a lemeznek az előkezelés után telített ezüstnitrát oldatban végzett ekvibráltatása, az oldat ezüst ion koncentrációja, pH-ja, valamint az aktív és inaktív ionok aránya.

A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a kicserélődési reakciót főleg a folyékony fázisban végbemenő diffúziós folyamatok, a szilárd felületen bekövetkező ionadszorpció és kicserélődési reakció, valamint a szilárd fázisban végbemenő diffúzió befolyásolja. A kicserélődési folyamat lényegileg az adszorpció és a diffúzió szuperonálódásából áll.

Ebben a dolgozatban a radioaktív és inaktív ezüst ionokat tartalmazó oldatba merülő ezüstlemez felületén végbemenő folyamatok vizsgálata során nyert eredményeket ismertetjük.

Vizsgálataink eredeti célja az izotóp-effektus tanulmányozása volt. Ehhez radioaktív és inaktív ezüst ionokat különböző arányban tartalmazó oldatokba merített ezüstlemezekre azonos kísérleti körülmények mellett választottunk le fémezüstöt, és vizsgáltuk, hogy észlelhető-e eltolódás a leválasztott aktív és inaktív ezüst mennyiségi arányában az oldatban eredetileg jelenlevő arányhoz viszonyítva. A kísérletek céljára azért választottuk az ezüst ionokat tartalmazó oldatból és ezüstlemezről álló rendszert, mert az ezüst elektrolizise könnyen keresztülvihető, a felhasznált  $\text{Ag}^{110}$  izotóp sugárzása jól mérhető, 270-napos felezési ideje pedig elég hosszú ahhoz, hogy figyelmen kívül lehessen hagyni a kísérletek elvégzése során a bomlás folytán bekövetkező aktivitáscsökkenést.



A kísérleti metodika kidolgozása szükségessé tette az ezüst ionokat tartalmazó oldatba merülő ezüstlemez felületén végbemenő folyamatok, így az adszorpció és az ionkicserélődés vizsgálatát; meg kellett ugyanis határozni, hogy a leválasztott ezüst mért radioaktivitásából mennyi tulajdonítható adszorpció és ionkicserélődés útján a lemezre került aktivitásnak.

A radioaktív és az inaktív ezüst atomsúlya (110, ill. 107,88) közötti csekély különbség és a laboratóriumunkban rendelkezésre álló műszerek nem kielégítő pontossága következtében a leválasztott aktív és inaktív ezüst mennyiségi arányában nem észleltünk eltolódást, mert a mérések hibája nagyobb volt, mint a fellépő izotóp-effektus által előidézett változások értéke. Az elkezdett vizsgálatokat fentiek ellenére folytattuk, mert a szakirodalom tanulmányozása alapján kitűnt, hogy az ezüst ionokat tartalmazó oldatba merülő ezüstlemez felületén végbemenő folyamatok még nincsenek teljesen tisztázva, és bár számos dolgozat [1 - 9] foglalkozik ezzel a témával, egyes paraméterek hatása még felderítetlen.

A saját ionjait tartalmazó oldatba merülő fémlémez felületére jutó fémionok mennyiségét sok tényező befolyásolja, így többek között az oldat térfogata, pH-ja, hőmérséklete, ionkoncentrációja, az oldat mozgása a fémlémezhez viszonyítva, a jelenlevő egyéb ionok, ill. az anionok minősége a radioaktív és az inaktív fémionok mennyiségi aránya, az oldat keverése, valamint a fémlémez előállítási módja és felületének előkezelése. E tényezők közül a legutolsó, vagyis a fémlémez felületének a minősége a legdöntőbb, és a szakirodalom megállapítása szerint [10] is rendkívül nehéz feladat olyan kísérleti feltételeket biztosítani, amelyek lehetővé teszik, hogy ki tudjuk küszöbölni ennek a tényezőnek az eredmények reprodukálhatóságát meggátoló hatását.

### Kísérleti rész

A végzett kísérletek annak meghatározását célozták, hogy a radioaktív és inaktív ezüst ionokat tartalmazó oldatba merített ezüstlemez előkezelése, a lemeznek az előkezelés után telített ezüstnitrát oldatban végzett ekvibrálása, az oldat ezüst-ion koncentrációja, pH-ja, valamint az aktív és inaktív ionok aránya hogyan befolyásolja a bemerített lemez felületén lejátszódó folyamatokat, ill. a lemez felületére jutó radioaktív ionok mennyiségét. Végül vizsgáltuk azt is,



hogy az egyensúly beállta után az oldatból kivett lemez felületének radioaktivitása milyen módon csökken ezüstnitrát oldatban.

A kísérletekhez felhasznált ezüstlemezeket az Állami Pénzverde szállította 3 x 12 cm méretű, 99,99 % tisztaságú, 0,2 mm vastagságú lemezek alakjában. Ezekből a lemezekből 3 x 3 cm méretű, vagyis 18 cm<sup>2</sup> összfelületű négyzeteket vágtunk, amelyeknek egyik sarkába a képzelt átlón a saroktól 3 mm távolságra 1 mm átmérőjű lyukat furtunk, és az ezen keresztülhuzott vékony nylon-huzal segítségével meritettük be a lemezeket az ezüst ionokat tartalmazó oldatba.

A méréseket 100 ml-es polietilén poharakban végeztük, mert ez az anyag radioaktív kationok által csak minimális mértékben szennyeződik. A bemerítésre használt oldat térfogata minden esetben 50 ml volt. Az összes kísérletet szobahőmérsékleten végeztük.

A lemezek által felvett aktivitás értékét az oldat aktivitáscsökkenésének folyadékfázisban, merülő GM-csővel való meghatározása útján mértük. A mérési eredmények minden egyes esetben három lemezzel párhuzamosan végzett mérés átlagát jelentik.

A vizsgálatokhoz használt Ag<sup>110</sup> izotópot az OAB Izotóp Intézetétől kaptuk. Az oldatok készítéséhez háromszor desztillált vizet, valamint p.a. minőségű ezüstnitrátot, a pH beállítására pedig p.a. salétromsavat, ill. ammóniumhidroxid oldatot használtunk.

Az ezüstlemezek felületét különböző módokon kezeltük az oldatba való bemerítés előtt. Kipróbáltunk mind mechanikai, mind vegyi jellegű előkezeléseket. A lemezek felületét először mindegyik esetben széntetrakloriddal zsirtalanítottuk, az előkezelés után pedig desztillált vizes mosást, majd alkoholos öblítést alkalmaztunk.

A mechanikai előkezelés abban állt, hogy a zsirtalanított felületű ezüstlemezt üveglapra helyezve, finoman precipitált magnéziumoxid péppel dörzsöltük. Az így előkezelt lemezek felülete által adszorbeált ezüst ion mennyisége azonban kevésbé bizonyult reprodukálhatónak, mint a kémiai úton előkezelt lemezek esetében; ezért további kísérleteinket csak vegyi úton előkezelt lemezekkel végeztük.

A vegyi előkezelés 2 n salétromsav oldatban, krómkénsav oldatban vagy ezüstnitrát oldatban, ill. ilyen oldatokban egymás után végzett kezelésből állt olyan módon, hogy a zsirtalanított ezüstlemezeket az egyes oldatokban különböző ideig állni hagytuk. Ha külön nem említjük, a kísérleteket 2 n salétromsavban 24 órán át előkezelt lemezekkel végeztük.



A krómkénsav oldatban végzett előkezeléssel azt kívántuk megállapítani, hogy a lemez felületén kiváló ezüstkromátréteg milyen mértékben befolyásolja a fémlemez felületén végbemenő folyamatokat.

A különböző módokon végzett előkezelések hatásának vizsgálata során nyert kísérleti eredményeket az 1 - 3. ábra mutatja. Az ezekhez a vizsgálatokhoz felhasznált oldat fajlagos aktivitása  $0,01 \mu\text{C/ml}$  volt, ami - figyelembe véve a felhasznált izotóp fajlagos aktivitását és koncentrációját ( $2,8 \text{ mC/ml}$ , ill.  $25 \text{ mg/ml}$ ) -  $8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mg ezüst/ml}$  ezüst-tartalomnak és  $0,82 \cdot 10^{-6} \text{ mól AgNO}_3$ -tartalomnak, ill.  $0,82 \cdot 10^{-6}$  normalitásnak felelt meg. Így  $50 \text{ ml}$  oldatban  $4,1 \cdot 10^{-8} \text{ mól}$  ezüst volt jelen.

Az ezüstlemezek által felvett ezüst-ionok mennyiségét a Hensley et. al. [11] által alkalmazott módszerhez hasonlóan monolayer-ekben fejeztük ki, 1 monolayer-en az ionoknak azt a számát értve, amely ahhoz szükséges, hogy a minta makro-felületét az ionok úgy fedjék be, hogy mindegyik ion az átmérőjének megfelelő négyzetnyi felületet foglalja el. Az ezüst ion sugara  $1,13 \text{ \AA}$ , vagyis egy ezüst ion  $(2,26 \cdot 10^{-8})^2 = 5,1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  felületet foglal el. A  $18 \text{ cm}^2$  felületű ezüstlemezek esetében tehát egy atomréteg

$$\frac{18}{5,1 \cdot 10^{-16}} = 3,53 \cdot 10^{16}$$

atomból áll, ami  $5,87 \cdot 10^{-8} \text{ mól}$  ezüstnek felel meg.

Fentiek alapján a bemerítésre használt  $50 \text{ ml}$  oldat  $4,1 \cdot 10^{-8} \text{ mól}$  ezüstöt tartalmazott, ami kevesebb az egy atomréteg kialakításához szükséges mennyiségnél. Minthogy az oldatban és a fémbe levő fémionok kémiai potenciálja közötti eltérés folytán létrejövő elektromos kettősréteg kialakulása révén az  $1 \text{ cm}$  átmérőjű gömb  $1 \text{ V}$ -ra való feltöltéséhez szükséges egyértékű ionok száma  $7 \cdot 10^6$  [12], a kísérletekhez használt ezüstlemezek esetében a kettősréteg kialakulásához szükséges ezüst ionok száma közelítőleg  $8 \cdot 10^6$ , vagyis elenyészően kevés az oldatban jelenlevő ezüst ionok számához viszonyítva. Ez annyit jelent, hogy a kísérleti körülmények között a kettősréteg kialakulásához szükséges ionok száma nem befolyásolta számottevő mértékben az oldat koncentrációját, ill. a vizsgált folyamatokat.

Az ezüst fajlagos aktivitása  $4,5 \cdot 10^6 \mu\text{C/mg}$ , a kísérletekhez használt  $\text{Ag}^{110}$  izotóp fajlagos aktivitása pedig:



$$\frac{2,8 \text{ mC}}{25 \text{ mg}} = 1,12 \cdot 10^2 \mu \text{ C/mg}$$

volt. A  $0,01 \mu \text{ C/ml}$  fajlagos aktivitásu ezüst oldatban levő ezüst ionok közül tehát megközelítőleg minden 40 000-ik volt jelzett. A  $18 \text{ cm}^2$  felületű lemez esetében 1 monolayer súlya  $5,04 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$ , aktivitása  $5,65 \cdot 10^{-1} \mu \text{ C}$ , az ennek megfelelő beütésszám pedig megközelítőleg 4600 cpm volt.

Az 1. ábrán a 80 perc, ill. 24 óra időtartamra salétromsavba, valamint a 24 órán át salétromsavba, majd 18 órán át telített ezüst-nitrát oldatba való meritéssel előkezelt és  $0,82 \cdot 10^{-6} \text{ n AgNO}_3$  oldatba meritett lemezek felületére kerülő atomrétegek számának, ill. az oldat aktivitásának változását adjuk meg az idő függvényében.

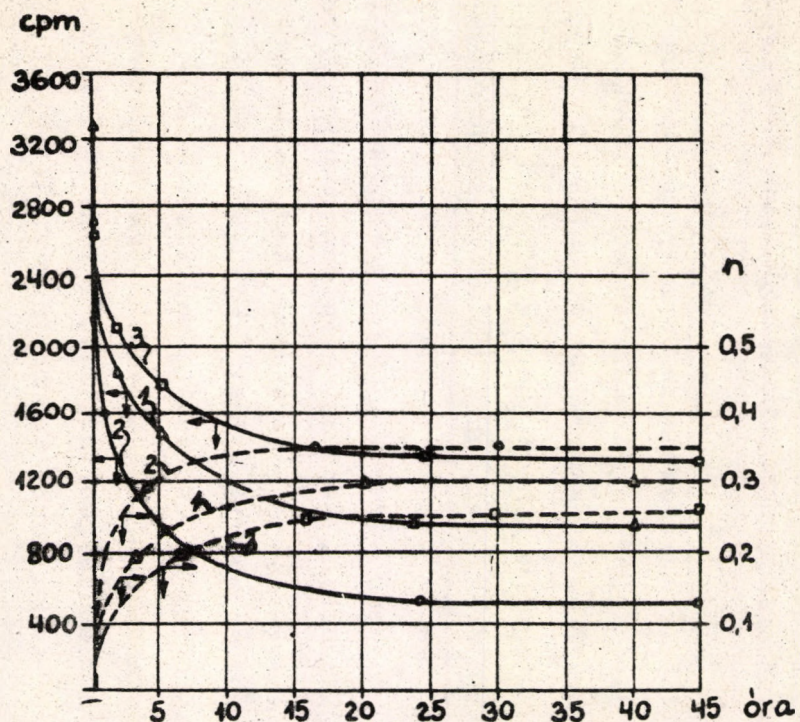
A 2. ábra a 80 perc, ill. 24 óra időtartamra króm-kénsavba, továbbá a 24 órán át telített ezüst-nitrát oldatba való meritéssel előkezelt és  $0,82 \cdot 10^{-6} \text{ n AgNO}_3$  oldatba meritett lemezek, míg a 3. ábra a 80 percig króm-kénsavba, majd 20 percig telített ezüst-nitrát oldatba, valamint a 80 percig króm-kénsavba, majd 18 órán át telített ezüst-nitrát oldatba való meritéssel előkezelt és  $0,82 \cdot 10^{-6} \text{ n AgNO}_3$  oldatba meritett lemezek felületére adszorbeálódott monolayer-ek számát, ill. az oldat aktivitásának változását mutatja az idő függvényében.

Mindhárom ábrán az oldat aktivitásának kezdeti gyors csökkenését, ill. a lemez felületére jutó atomrétegek számának gyors növekedését, majd az oldat aktivitásának lassabb csökkenését figyelhetjük meg.

Az 1 - 3. ábra alapján megállapítható, hogy a  $0,82 \cdot 10^{-6} \text{ n}$  ezüst-nitrát oldatba meritett ezüstlemezek felületén a maximális kicserélődésnek megfelelő elméleti monolayer-szám minden esetben kisebb 0,4-nél. Legnagyobb volt a salétromsavban 24 órán keresztül végzett előkezelés, míg legkisebb a 80 percen át króm-kénsavban, majd ezt követően 18 órán át telített ezüst-nitrát-oldatban végzett előkezelés esetén. A 2. és 3. ábra azt bizonyítja, hogy a króm-kénsavas kezelés által kialakított ezüst-kromát réteg nem befolyásolta számottevően az ezüst ionok adszorpcióját.

A 4. ábrán a bemerítésre használt oldat ezüst-nitrát koncentrációja és az egyensúly beálltához szükséges idő, ill. a lemezek felületére szorbeálódott monolayer-ek száma közötti összefüggést láthatjuk. A higabb oldatban egyrészt lassabban áll be az egyensúly, másrészt az atomrétegek száma is lényegesen kisebb.  $10^{-3} \text{ n AgNO}_3$  oldatban az egyensúly beállta után a számított maximális kicserélődés kb. 40 atomrétegnek felel meg.

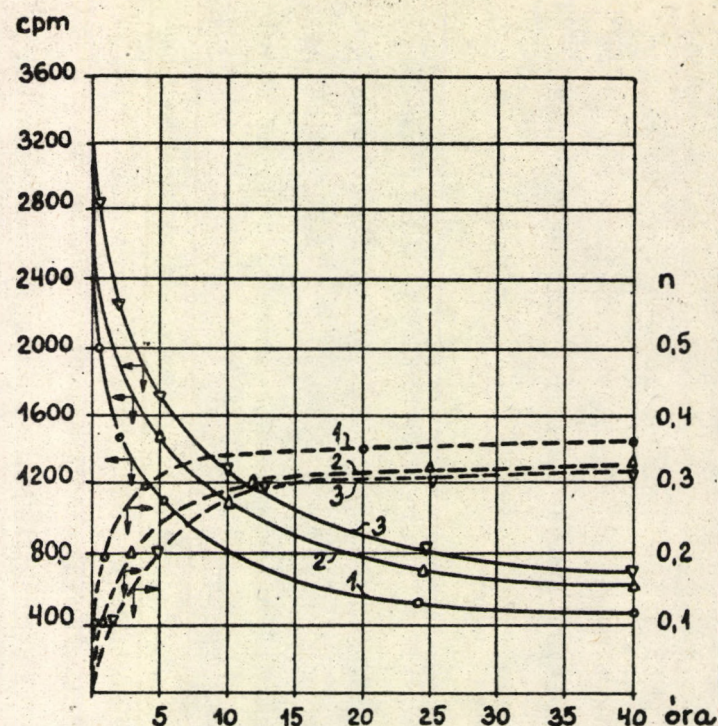




1. ábra

$0,82 \cdot 10^{-6}$  n ezüstnitrát oldatba merített ezüstlemezek felületén az atomrétegek számának (n), ill. az oldat aktivitásának (cpm) változása az idő függvényében.

1. 80 percig telített salétromsav oldatba való merítéssel előkezelt lemezek.
2. 24 órán át telített salétromsav oldatba való merítéssel előkezelt lemezek.
3. 24 órán át salétromsavba, majd 18 órán át telített  $\text{AgNO}_3$ -oldatba való merítéssel előkezelt lemezek.

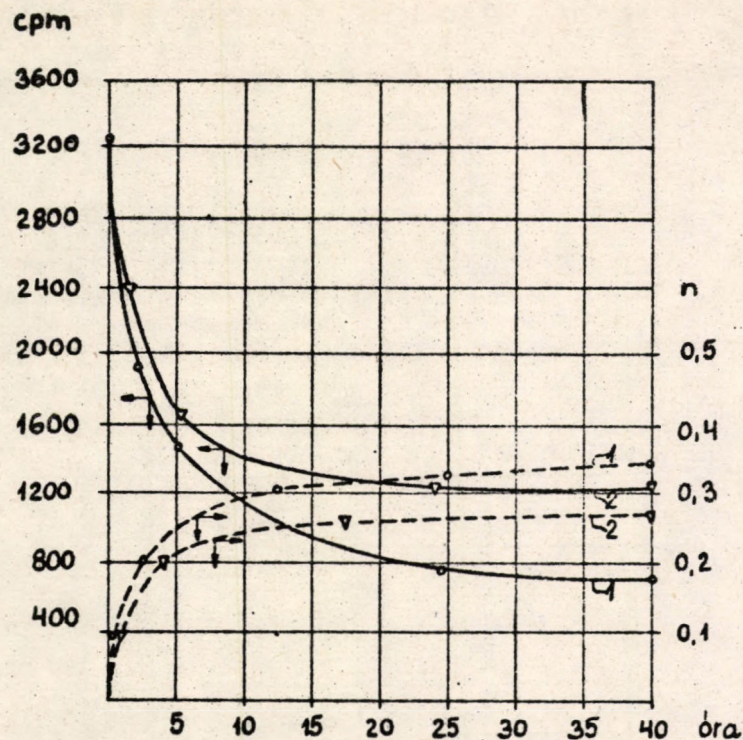


2. ábra

$0,82 \cdot 10^{-6}$  n  $\text{AgNO}_3$ -oldatba merített lemezek felületén az atomrétegek számának, ill. az oldat aktivitásának változása az idő függvényében.

1. 80 percig krómkénsavba való merítéssel előkezelt lemezek.
2. 24 órán át krómkénsavba való merítéssel előkezelt lemezek.
3. 24 órán át telített ezüstnitrát oldatba való merítéssel előkezelt lemezek.

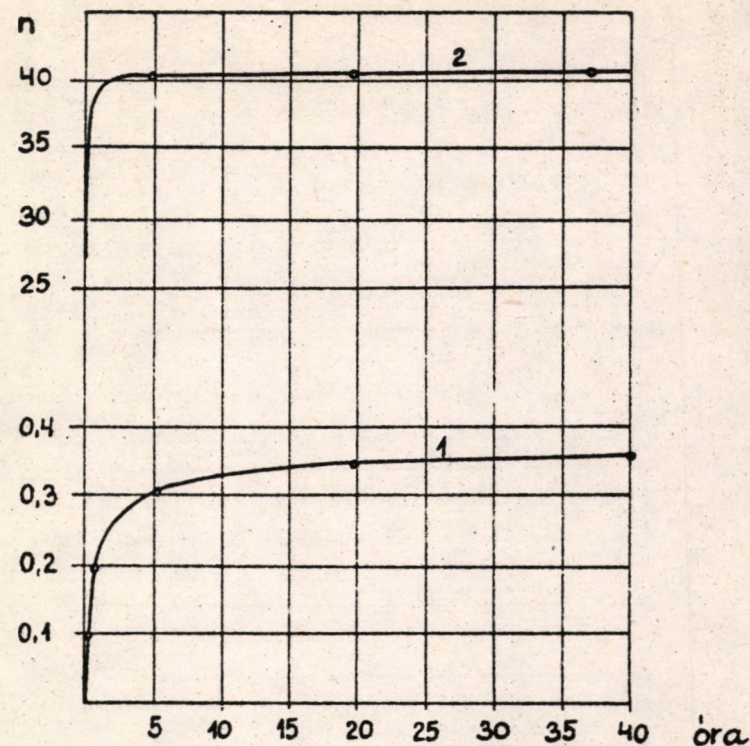




3. ábra

$0,82 \cdot 10^{-6}$  n  $\text{AgNO}_3$  oldatba merített lemezek felületén az atomrétegek számának, ill. az oldat aktivitásának változása az idő függvényében.

1. 80 percig krómkénsavba, majd 20 percig telített ezüstnitrát oldatba való merítéssel előkezelt lemezek.
2. 80 percig krómkénsavba, majd 18 órán át telített ezüstnitrát oldatba való merítéssel előkezelt lemezek.

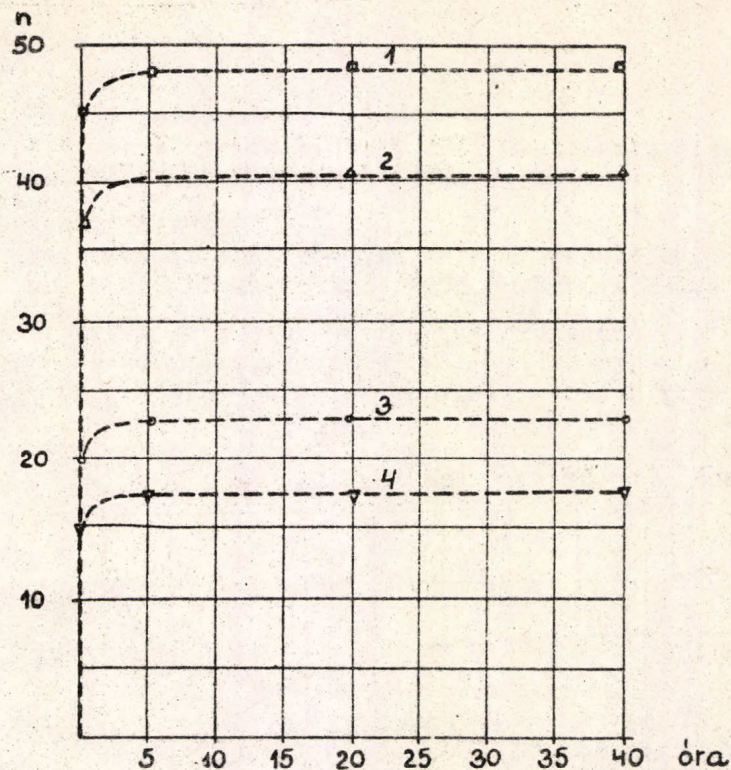


4. ábra

A bemerítésre használt oldat ezüstnitrát koncentrációja és az egyensúly beálltához szükséges idő, ill. a lemezek felületére szorbeálódott monolayer-ek számának függése a bemerítés időtartamától, 24 órán át 2 n salétromsav oldatba való merítéssel előkezelt lemezek esetében.

1.  $0,82 \cdot 10^{-6}$  n  $\text{AgNO}_3$  oldatba merített lemezek.
2.  $10^{-3}$  n  $\text{AgNO}_3$  oldatba merített lemezek.

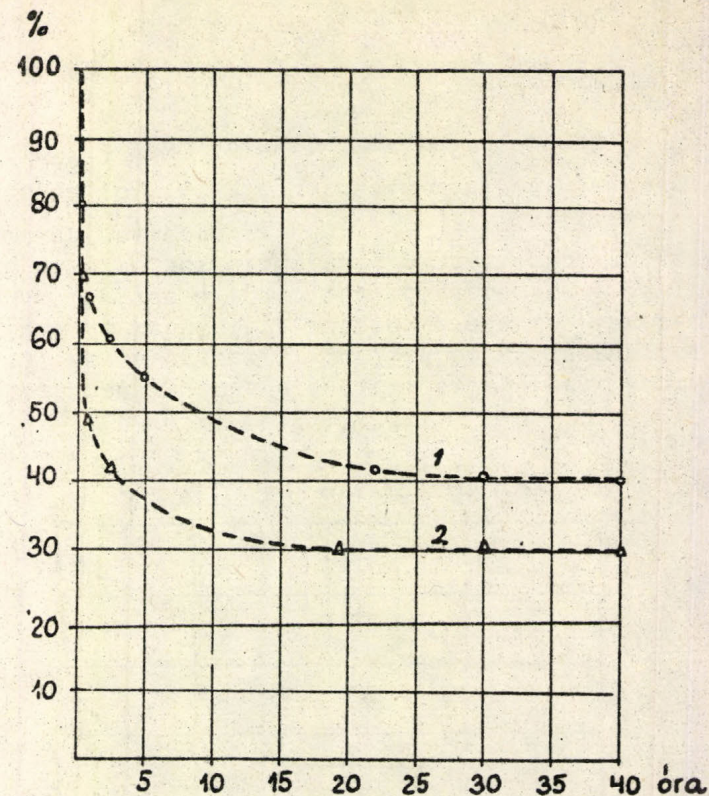




5. ábra

Krómkénsavban, ill. salétromsavban végzett előkezelés után 24 órán keresztül telített ezüstnitrát oldatban végzett ekvilibrálás hatása  $10^{-3}$  n ezüstnitrát oldatba merített ezüstlemezek felületére szorbeálódott atomrétegek számára az idő függvényében.

1. Előkezelés 80 percig krómkénsavban.
2. Előkezelés 24 órán át 2 n  $\text{HNO}_3$ -ban.
3. Előkezelés 80 percig krómkénsavban, majd 24 órán át telített  $\text{AgNO}_3$  oldatban.
4. Előkezelés 24 órán át 2 n  $\text{HNO}_3$ -ban, majd 24 órán át telített  $\text{AgNO}_3$  oldatban.



6. ábra

$10^{-3}$  n ezüstnitrát oldatba merített ezüstlemezek által az egyensúly beálltáig felvett radioaktivitás csökkenése az idő függvényében, telített inaktív ezüstnitrát oldatba történő merítés hatására.

1. 24 órán át 2 n salétromsav oldatba való merítéssel előkezelt lemezek.
2. 80 percen át krómkénsavba való merítéssel előkezelt lemezek.

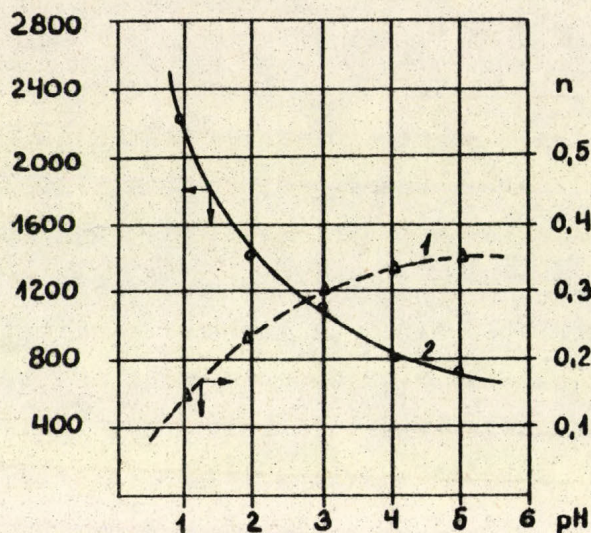


Az 5. ábrán a krómkénsavas, ill. salétromsavas előkezelés után 24 órán keresztül telített ezüstnitrát oldatban végzett ekvibráltatás hatását mutatjuk be a maximális kicserélődésnek megfelelő elméleti monolayer-számra  $10^{-3}$  n  $\text{AgNO}_3$  oldatba történő bemerítés esetén. Összehasonlítás céljából bemutatjuk a 80 percig krómkénsavban, ill. 24 órán át 2 n salétromsavban végzett előkezelés esetén az egyensúlyi állapotnak megfelelő monolayer-ek számát is. Az ábra alapján jól látható, hogy a maximális kicserélődésnek megfelelő atomrétegek száma lényegesen csökken, ha az ezüstlemezt az előkezelés után, de még a  $10^{-3}$  n ezüstnitrát oldatba történő bemerítés előtt telített ezüstnitrát oldatban hagyjuk állni. A számított monolayer-ek száma mindkét esetben kisebb volt az ezüstnitrát oldatban végzett ekvibráltatás nélküli bemerítésnél kapott érték felénél. A krómkénsavban, ill. a 2n salétromsavban végzett előkezelés során szorbeálódott atomrétegek számának aránya a telített ezüstnitrát oldatban végzett ekvibráltatás hatására csak kevéssé változott.

A 6. ábrán azt mutatjuk be, hogy a 24 órán át salétromsavban, ill. 80 percen át krómkénsavban előkezelt lemezek által  $10^{-3}$  n  $\text{AgNO}_3$ -oldatban az egyensúly eléréséig felvett radioaktivitás milyen mértékben csökken telített inaktív ezüstnitrát oldatba történő merítés hatására. Látható, hogy a felvett aktivitásnak kb. 20 %-a 1 órán belül eltávolítható volt, és 24 órán át tartó kezelés után a lemezek aktivitásának legfeljebb 41 %-a maradt a lemezek felületén. A megmaradó aktivitás egy hétig tartó kezelés után sem csökkent észrevehető mértékben.

A 7. ábra  $0,82 \cdot 10^{-6}$  n ezüstnitrát oldat pH-jának az ezüst ionok szorpciójára gyakorolt befolyását mutatja 2 n salétromsav oldatba 24 órán át való merítéssel előkezelt ezüstlemezek esetében. Látható, hogy az oldat savasságának csökkenésével a lemezek aktivitása növekszik. 6-nál nagyobb pH-értékek mellett a kísérlet folytatását megakadályozta ezüstoxidok, ill. ezüstammin-komplexek keletkezése, mint-hogy az oldat pH-ját ammóniumhidroxid oldat adagolásával növeltük.





7. ábra

A pH hatása  $0,82 \cdot 10^{-6}$  n ezüstnitrát oldatba merített ezüstlemezek által felvett atomrétegek számára (1), ill. az oldat aktivitásának változására (2).

#### AZ EREDMÉNYEK MEGTÁRGYALÁSA

Az ismertetett kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a kicserélődési reakció elég jól követi az első ízben Haissinsky [13] által meghatározott

$$x = a \log t + b$$

empirikus egyenletet, ahol  $x$  a fém által felvett radioaktivitás,  $t$  a be-merítés időtartama,  $a$  és  $b$  pedig állandók, amelyeknek értéke kísérletenként változik; a görbe aszimptotikusan vízszintesbe megy át.

A be-merített ezüstlemez határfelületén az aktív és az inaktív izotópok kicserélődése következtében a radioaktív ionok a két fázis között megoszlanak. A kicserélődési reakciót főleg a folyékony fázisban végbemenő diffúziós folyamatok, a szilárd felületen bekövetkező ion-adszorpció, a szilárd fázisban végbemenő diffúzió, valamint atomoknak a szilárd fázisból történő oldódása és a helyükre kivált atomoknak a kristályrácsba való beépülése befolyásolja. Az aktivitásfelvétel mértékét elsősorban valószínűleg az adszorpció és a kicserélődés szabja meg; az adszorpció révén a lemez felü-



letére került radioaktív ionok bediffundálnak a lemezbe. A kicserélődési folyamatot tehát lényegileg az adszorpció és a diffúzió alkotja, és a kicserélődés e két folyamat szuperponálódásából áll. Az adszorpció főleg a reakció első szakaszában játszik szerepet, míg a diffúzió lassabban megy végbe, és mintegy teljessé teszi a kicserélődést.

Imre megállapítása szerint [14 - 15] a kialakuló adszorbeált réteg gátolja a további ionkicserélődést, vagyis a kezdeti gyors aktivitásfelvétel után már nem az oldatból végbemenő diffúzió, hanem a fém rácsának belsejébe irányuló diffúzió szabja meg az aktivitásfelvételi reakció sebességét. Az adszorbeált rétegen keresztül lassu kicserélődés megy végbe. Imre [16] kezdetben azt feltételezte, hogy a kicserélődési folyamatnál valódi adszorpció történik; ezt a nézetét azonban később elejtette [17, 18]. Jelen vizsgálatok eredményei azt támasztják alá, hogy a kezdeti gyors reakció olyan folyamatnak tulajdonítható, amelynek sebességét nem adszorpció, hanem az ionoknak az elektrolitból a lemez felületére történő diffundálása, valamint az ezüstlemez kristályrácsának legkülső, ún. "kicserélődési rétegeibe" történő beépülése szabja meg.

A hig ezüstnitrát oldatba történő bemerítés előtt a telített inaktív ezüstnitrát oldatban végzett ekvibráltatás valószínűleg azért csökkenti a számított maximális kicserélődésnek megfelelő atomrétegek számát, mert csökkenti a lemez felületén található rendellenességek mértékét, ami viszont King és McKinney [19] szerint a lokálemekhatás csökkenését eredményezi.

A felvett aktivitás egy része irreverzibilis adszorpciónak, ill. kemisorpciónak tulajdonítható. Az el nem távolítható aktivitást minden valószínűség szerint a fémbe bediffundált atomok okozzák; mértéke erősen függ a felület előkezelésétől.

Köszönetemet tolmácsolom Kerepes Rezső kollégámnak a kísérletek lefolytatása során nyújtott odaadó segítségéért.



### Summary

The processes taking place on the surface of silver plates immersed into a solution containing radioactive and inactive silver ions, moreover the dependence of the quantity of the radioactive ions sorbed onto the surface of the metal plate upon the pre-treatment of the plates, the equilibration of the plates in saturated  $\text{AgNO}_3$  solution after the pre-treatment, the pH of the solution as well the concentration of the silver ions and the ratio of the active and inactive silver ions in the solution were investigated. On the basis of the experimental results it can be stated that the exchange process is predominantly determined by the superposition of adsorption and diffusion. One part of the activity taken up by the plates is due to irreversible adsorption and chemisorption.

### Irodalom

1. Coffin, C. C. és Tingley, I. I.: J. Chem. Phys., 17, 502 (1949).
2. Tingley, I. I., Henderson, I. H. S. és Coffin, C. C.: Can. J. Chem., 34, 14 (1956).
3. Do Carmo Anta, M. és Cottin, M. M.: C. R., 234, 1686 (1952).
4. Gerischer, H. és Vielstich, W.: Z. Elektrochem., 56, 380 (1952).
5. Rollin, B. V.: J. Am. Chem. Soc., 62, 86 (1940).
6. King, C. V. és Simonsen, A. M.: J. Electrochem. Soc., 104, 194 (1957).
7. King, V. és Levy, B.: J. Phys. Chem., 59, 910 (1955).
8. Gerischer, H. és Tischer, R. P.: Z. Elektrochem., 58, 819 (1954).
9. Baerg, A. és Einkler, C. A.: Canad. J. Chem., 31, 319 (1953); 31, 521 (1953).
10. Barreira, F.: Proc. 2nd U.N. Intern. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 28, p. 63 (Geneva, United Nations, 1958).
11. Hensley, J. W., Long, A. O. és Willard, J. E.: Ind. Eng. Chem., 41, 1415 (1949).
12. Trudü Szovescsanija Elektrohím., Akad. Nauk Sz.Sz.Sz.R., Otdel. Him. Nauk 1950. 21 (1953).
13. Haissinsky, M.: J. chim. phys., 47, 957 (1950).
14. Imre, L.: Z. Elektrochem., 38, 535 (1932).
15. Imre, L.: Z. physik. Chem., 164, 327 (1933).
16. Imre, L.: Z. physik. Chem., A 171, 239 (1934).
17. Imre, L.: Z. physik. Chem., 177, 409 (1936).
18. Imre, L.: Kolloid Zeitschr., 87, 12 (1939).
19. King, C. V. és McKinney, N. E.: Can J. Chem., 37, 205 (1959).



# IONCSERÉLŐ MŰGYANTA ALKALMAZÁSA TÖBBKOMPONENSŰ RADIOAKTIV OLDATOK SZELEKTIV DEKONTAMINÁLÁSÁRA

Jász Árpád és Lengyel Tamás

Érkezett: 1961. szept. 4.

## Összefoglalás

Vizsgálatokat folytattunk a radioaktív szennyvizek dekontaminálása szempontjából lényeges Cs-Rb-H, Cs-Na-H és Rb-Na-H terner kationrendszerek 0,001 n ionkoncentrációju oldatokban beálló ioncserés egyensúlyának meghatározására radioaktív nyomjelzők felhasználásával. A kapott eredményeket háromszög-diagramokon ábrázoltuk; az összetartozó egyensúlyi értékeket a kiindulási oldatösszetételek függvényében tüntettük fel. A kísérleti eredmények alapján megállapítottuk, hogy a terner egyensúlyi összetételek a megfelelő biner "alrendszerek" egyensúlyának egyedi érvényesülésével alakulnak ki. Hasonló megállapítások érvényesek a tárgyalt kvaterner rendszerre is.

## Bevezetés

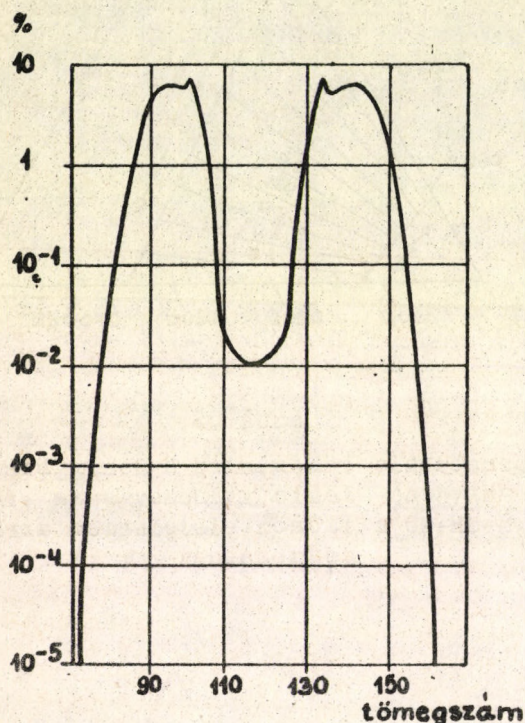
Korábbi közleményeinkben [1,2,3] beszámoltunk azokról a vizsgálatokról, amelyek biner ioncserés egyensúlyokra vonatkoztak. E vizsgálatokat azért tartottuk lényegesnek, mert a dekontaminálási /elkülönítési/ faktorra levezetett összefüggéseink hasznosnak bizonyultak nagy hígításu radioaktív oldatokban jelenlevő kationpárok szelektív szétválasztása szempontjából.

Megkezdett munkánk folytatásaképpen további kísérleteink többkomponensű rendszerekre irányultak; az ioncserélő gyakorlatban ugyanis rendszerint valamilyen ionnal /általában H, vagy Na-ionnal/ telített gyantából szokás kiindulni, és a szétválasztandó biner, vagy terner elegyet ezzel érintkeztetni.

Ebben a dolgozatban azokról a kísérletekről számolunk be, amelyek a Cs-Rb-H, Cs-Na-H és Rb-Na-H terner rendszerek, valamint az ezekből kialakuló kvaterner Cs-Rb-Na-H rendszer egyensúlyi paramétereinek meghatározására irányultak. Az irodalomban terner egyensúlyi adatokkal csak elvétve, kvaterner adatokkal pedig egyáltalán nem találko-



zunk. A vizsgált modellrendszerek jelentőségét az emeli ki, hogy a radioaktív szennyvizekben a Cs és Rb ionok viszonylag nagy koncentrációban vannak jelen, amint az az urán hasadási termékek ismert kétmaximumos eloszlási görbéjéből látható /1. ábra/, ugyanakkor az elemzési munka a megfelelő radioaktív nyomjelzőkkel e rendszerek esetében is jól megoldható.



1. ábra

$U^{235}$  hasadási termékeinek százalékos megoszlása a tömegszám függvényében

tettük, hogy a gyantakapacitásnak az ionkoncentrációval való változása ne zavarjon.

Az egyensulymérés itt is sztatikus módszerrel történt; 0,25 g H-gyantát 50 ml oldatban vibro-keverővel az egyensúly beálltáig /6-8 óra/ ráztattuk. Minden egyes terner egyensúlyi összetétel meghatározásához két mérést végeztünk; a három komponens közül egyszer az egyiket, egyszer a másikat jeleztük. A kvaterner rendszer egyensúlyi összetételének meghatározásához minden egyes mérést háromszorosan folytattunk le, egyszer  $Cs^{134}$ -gyel, egyszer  $Rb^{86}$ -tal, egyszer pedig  $Na^{22}$ -vel nyomjelezve. Az egyensúly

#### Kísérleti körülmények

A méréseket  $p_c = 3,0 / 0,001 \text{ n/}$  ionkoncentrációnál végeztük, mert régebbi vizsgálataink alapján a legtöbb ionra nézve ehhez az ionkoncentrációhoz közel várható a dekontaminálás szempontjából a legnagyobb effektus, emellett e tartományban az ionkoncentráció kis mértékű változása a mérési eredményeket lényegesen nem befolyásolja. A felhasznált vegyszerek Merck gyártmányu, p.a. tisztasági kloridsók voltak; a nyomjelzés nagy fajlagos aktivitású  $Na^{22}$ ,  $Rb^{86}$  és  $Cs^{134}$  izotópokkal történt.

A Dowex 50-WX-8 gyanta előkészítése az előző közleményekben ismertetett módszerrel történt, azonban a szerzett tapasztalatok alapján a már tisztított és bejáratott H-gyantát még 0,001 n sósavval érintkez-



elérése után a folyadékfázisból vett minta aktivitását merülő típusú GM csővel határoztuk meg, amiből a gyantakapacitás ismeretében mind az oldat-, mind a gyantafázis összetétele számítható volt.

### Kísérleti eredmények

#### Terner rendszerek

A mérések során mindig hidrogénnel telített gyantából indultunk ki, a másik két komponens alkotta oldatfázisban pedig módszeresen változtattuk a komponensek arányát. A kapott eredményeket a 2., 3., 4. ábrán mutatjuk be, ahol a különböző kiindulási oldatösszetételt jellemző váltörthöz  $/x^0\text{-hoz}/$  tartozó egyensúlyi terner váltörteket  $/\text{az oldatfázisra vonatkozó } x, \text{ és a gyantafázisra vonatkozó } y \text{ váltörtet}/$  az  $x^0 =$  konstans egyenesek két végpontjának háromszög-koordinátái adják. Minthogy  $p_c = 3,0$  ionkoncentrációnál mindhárom oldatban lévő ion a hidrogénhez képest erősen preferált  $/\text{az ionkoncentráció függvényében maximumon átmenő elválasztási tényező e tartományban kulminál}/$ , ugyanakkor a gyantával bevitt hidrogén ion mennyisége lényegesen nagyobb, mint az oldattal bevitt ionoké, a teljes egyensúlyi háromszögdiagram helyett csak annak kinagyított, a nagy H-ion váltörthöz tartozó sarkát ábrázoltuk.

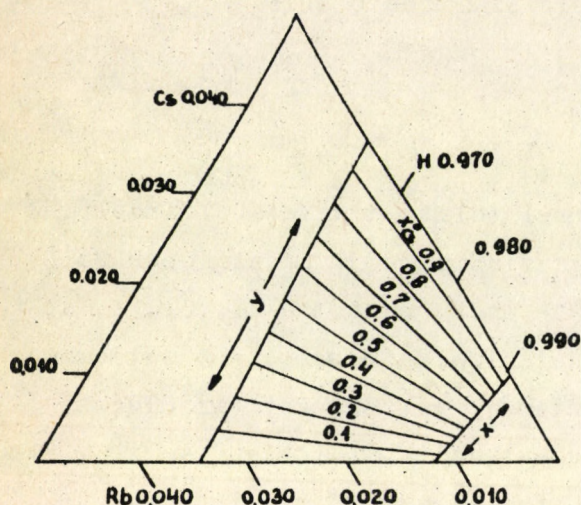
Figyelemreméltó, hogy az összefüggések mindvégig lineárisak, és szabályosan változnak, ami arra enged következtetni, hogy a terner rendszert összetevő biner egyensúlyok a jelenlévő harmadik iontól lényegében függetlenül állanak be.

A vizsgált három rendszer közül a Rb-Na-H rendszer esetében szembevetendő az  $x_{\text{Rb}}^0 =$  konstans paraméterek iránytangenseinek jelentős mértékű változása, ami a gyantának a Rb- és Na ionokkal szemben tanúsított közel azonos szelektivitásával magyarázható; a Cs-ot tartalmazó rendszerek esetében a Cs ion erős preferáltsága a másik két ionra vonatkozó szelektivitást erősebben csökkenti.

#### Kvaterner rendszer

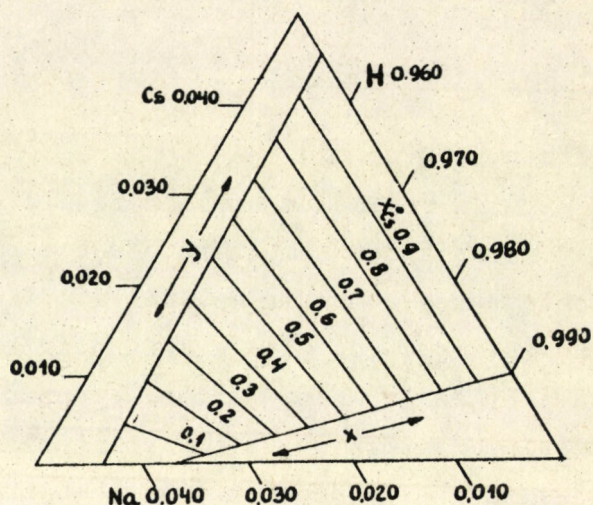
A kvaterner rendszerre vonatkozó mérési eredményeket az áttekinthetőség kedvéért Gibbs-féle háromszög diagramon - a hidrogén iont figyelmen kívül hagyva - mint pszeudoterner Cs-Rb-Na egyensúlyt ábrázoltuk. Az 5. ábrán az  $x_{\text{Cs}}^0 =$  konstans,  $x_{\text{Rb}}^0 =$  konstans és  $x_{\text{Na}}^0 =$  konstans kiindulási terner váltört értékekhez tartozó egyensúlyi oldatfázisu pszeudobiner váltörteket tüntettük fel. Ugyanezeket az összefüggéseket az egyensúlyi gyantafázisra vonatkozóan a 6. ábra mutatja be.





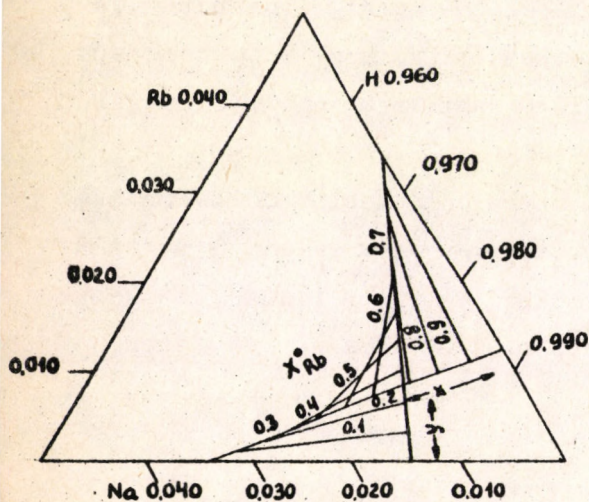
2. ábra

Összefüggések a kiindulási oldatösszetétel, az egyensúlyi oldat- és gyantafázis összetétele között a Cs-Rb-H rendszerben



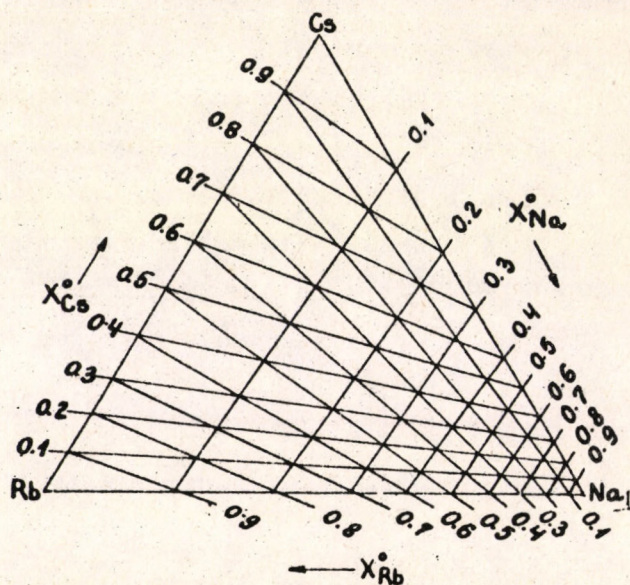
3. ábra

Összefüggések a kiindulási oldatösszetétel, az egyensúlyi oldat- és gyantafázis összetétele között a Cs-Na-H rendszerben



4. ábra

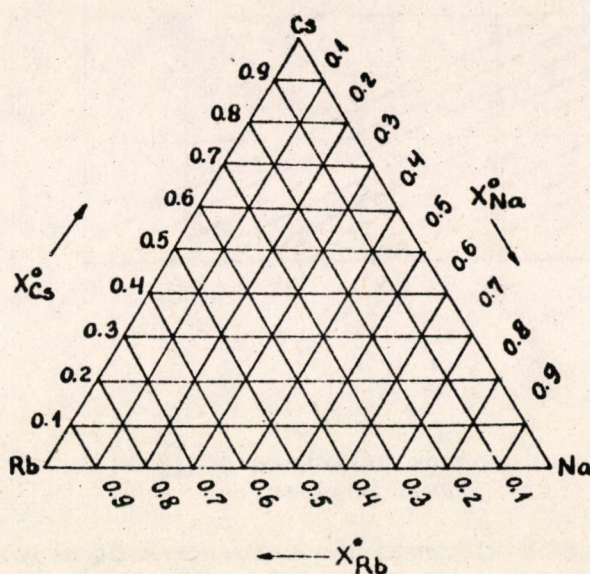
Összefüggések a kiindulási oldatösszetétel, az egyensúlyi oldat- és gyantafázis összetétele között az Rb-Na-H rendszerben



5. ábra

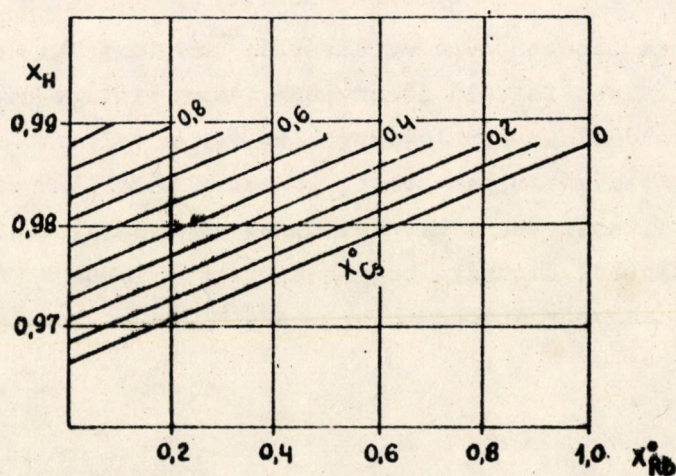
Összefüggések a Cs, Rb és Na kiindulási és egyensúlyi oldatkonzentrációi között a Cs-Rb-Na-H rendszerben





6. ábra

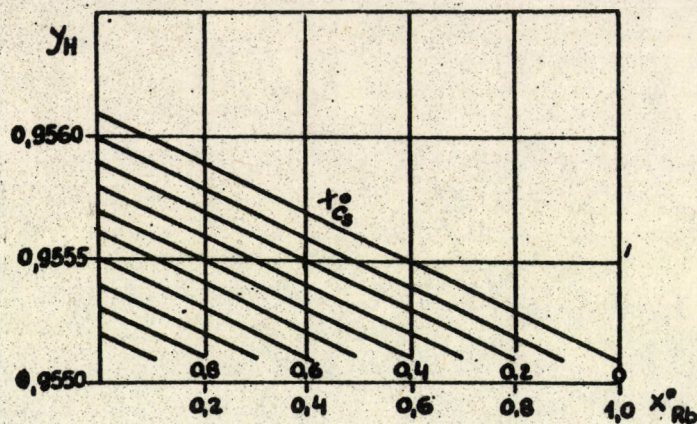
Összefüggések a Cs, Rb és Na kiindulási oldat és az egyensúlyigantafázis koncentrációi között a Cs-Rb-Na-H rendszerben



7. ábra

A hidrogén egyensúlyi váltórtjének változása az oldatfázisban a kvaterner Cs-Rb-Na-H rendszerben





8. ábra

A hidrogén egyensúlyi váltörjének változása a gyantafázisban a kvaterner Cs-Rb-Na-H rendszerben

Az ábrákból kitűnik, hogy a hidrogén-ion koncentrációt megadó váltört az alkalmazott paraméteres ábrázolás mellett az összetétellel lineárisan változik. A kísérletileg nyert értékek szórása a gyantafázis esetében elhanyagolható, és az oldatfázis esetében is csak kismértékű.

A 7. és 8. ábra lineáris összefüggései arra utalnak, hogy a megfelelő pseudobiner egyensúlyi kölcsönhatások mindvégig érvényesülnek, függetlenül attól, hogy a rendszerben három, ill. négy komponens van egyidejűleg jelen.

A dekontaminálás hatékonysága az ábrákból nem tűnik ki közvetlenül, mert a gyantafázisban helyet foglaló ionok mennyisége mintegy három nagyságrenddel nagyobb az oldatfázisban levőknél, és így a váltört értékek nem érzékelik jól a lejátszódó folyamatokat. Az ion-eltávolítás mérvét az I. táblázat szemlélteti, amelyben a kiindulási és egyensúlyi valszámokat tüntettük fel. A táblázatból kitűnik, hogy a preferált ionokra /Cs, Rb/ nézve az RF értéke  $10^2$  nagyságrendben mozog, és a Na-ionra vonatkozóan sem sokkal kevesebb.



I. táblázat

Sorsz.	$c_{Cs}^O$	$c_{Rb}^O$	$c_{Na}^O$	$c_{Cs}$	$c_{Rb}$	$c_{Na}$
1	5.00	5.00	40.00	0.048	0.054	1.362
2	5.00	10.00	35.00	0.047	0.118	1.242
3	5.00	15.00	30.00	0.050	0.176	0.996
4	5.00	20.00	25.00	0.049	0.251	0.900
5	5.00	25.00	20.00	0.056	0.311	0.665
6	5.00	30.00	15.00	0.049	0.355	0.543
7	5.00	35.00	10.00	0.054	0.425	0.356
8	5.00	40.00	5.00	0.047	0.560	0.187
9	10.00	5.00	35.00	0.097	0.057	1.225
10	10.00	10.00	30.00	0.100	0.118	1.111
11	10.00	15.00	25.00	0.119	0.179	0.855
12	10.00	20.00	20.00	0.100	0.238	0.762
13	10.00	25.00	15.00	0.112	0.293	0.560
14	10.00	30.00	10.00	0.099	0.362	0.343
15	10.00	35.00	5.00	0.099	0.469	0.169
16	15.00	5.00	30.00	0.154	0.055	1.038
17	15.00	10.00	25.00	0.150	0.104	0.936
18	15.00	15.00	20.00	0.150	0.173	0.665
19	15.00	20.00	15.00	0.151	0.259	0.561
20	15.00	25.00	10.00	0.146	0.329	0.346
21	15.00	30.00	5.00	0.156	0.398	0.172
22	20.00	5.00	25.00	0.199	0.055	0.874
23	20.00	10.00	20.00	0.206	0.117	0.715
24	20.00	15.00	15.00	0.206	0.191	0.512
25	20.00	20.00	10.00	0.215	0.256	0.346
26	20.00	25.00	5.00	0.201	0.317	0.170
27	25.00	5.00	20.00	0.258	0.058	0.725
28	25.00	10.00	15.00	0.256	0.112	0.527
29	25.00	15.00	10.00	0.257	0.195	0.342
30	25.00	20.00	5.00	0.251	0.249	0.185
31	30.00	5.00	15.00	0.305	0.059	0.600
32	30.00	10.00	10.00	0.343	0.111	0.406
33	30.00	15.00	5.00	0.294	0.182	0.173
34	35.00	5.00	10.00	0.366	0.059	0.378
35	35.00	10.00	5.00	0.355	0.118	0.184
36	40.00	5.00	5.00	0.381	0.060	0.183



### Summary

Use of Synthetic Ion-Exchange Resins for Selective Decontamination of Radioactive Solutions.

Investigations were carried out with radioactive tracers in order to determine the ion-exchange equilibria setting in in 0.001 N solutions of the ternary cationic systems Cs-Rb-H, Cs-Na-H and Rb-Na-H being important of the point of view of decontaminating radioactive wastes. The results obtained were represented on triangular diagrams; the coherent equilibrium values were plotted as a function of the initial composition of the solution. On the basis of the experimental results it has been found that the ternary equilibria are set in with the individual validity of the equilibria of the corresponding binary sub-systems. Similar statements are valid concerning the quaternary system investigated too.

### Irodalom

1. Lengyel T. és Jász Á.: MTA KKKI Közleményei 5, 127 /1959/.
2. Jász Á. és Lengyel T.: MTA KKKI Közleményei 5, 141 /1959/.
3. Lengyel T. és Jász Á.: MTA KKKI Közleményei közlés alatt.



KVATERNER /PSZEUDOTERNER/ EGYENSÜLYI PARAMÉTEREK  
 GRAFIKUS MEGHATÁROZÁSA PSZEUDOBINER ADATOKBÓL

Jász Árpád és Lengyel Tamás

Erkezett: 1961. szept. 4.

Összefoglalás

A Cs-Rb-Na-H kvaterner rendszert pszeudoterner Cs-Rb-Na rendszerként kezelve grafikus szerkesztési módszert dolgoztunk ki a kvaterner egyensúly pszeudobiner /terner/ egyensúlyi adatokból való meghatározására.

Bevezetés

Előző közleményünkben [1] megállapítottuk, hogy a vizsgált Cs-Rb-Na-H kvaterner rendszer egyensúlyi összetétele a rendszert összetevő biner, ill. terner alrendszereknek megfelelően alakul ki. E felismerés alapján megkíséreltük a kvaterner egyensúlyi összetételnek a megfelelő alrendszerek adataiból számítás, ill. grafikus szerkesztés útján való meghatározását.

Hasonló törekvéssel terner rendszereknél a tárgyalt problémától eltérő esetekben találkozhatunk az irodalomban is [2,3], azonban a kísérleti nehézségek miatt a kérdés kielégítő megoldásáról tudomásunk szerint még nem számoltak be.

Grafikus szerkesztés

A grafikus szerkesztés érdekében egy-egy az előző közlemény [1] 5. ill. 6. ábrájának megfelelő háromszög diagramot olyan diagramokkal egészítettünk ki, amelyek a háromszög oldataihoz illeszkedve az  $x^0 - x^x$ , ill.  $x^0 - y^x$  összefüggéseket mutatják be a fentiekben ismertetett megfelelő pszeudobiner alrendszerek esetében, ahol  $x^0$  a kiindulási oldat-összetételt jellemző váltört,  $x^x$  és  $y^x$  pedig a kvaterner egyensúlyi oldat-, ill. gyantafázis összetételét jellemző pszeudoterner váltört. A diagramok használatát egy gyakorlati példán mutatjuk be.

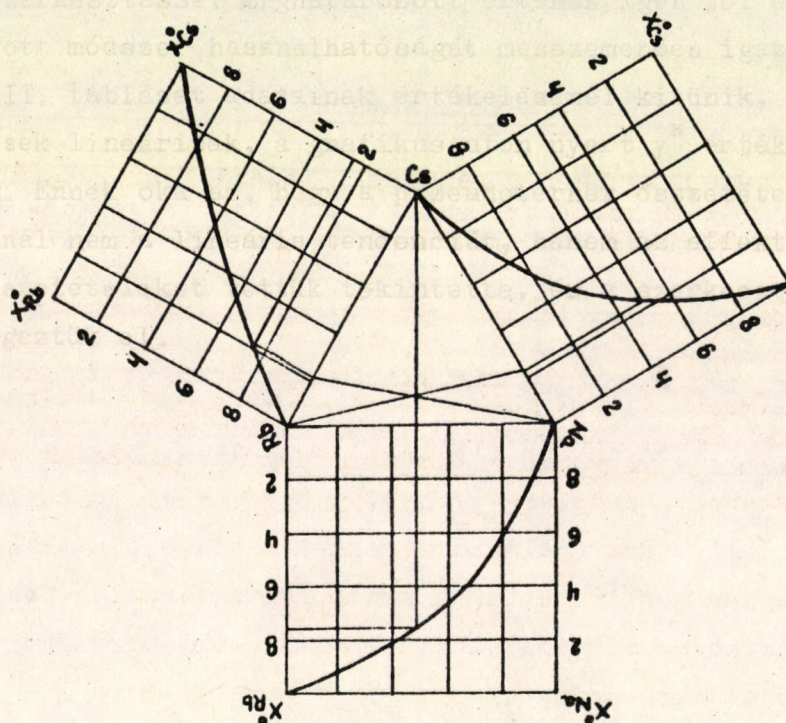


Induljunk ki  $x_{Cs}^0 = 0,2$ ;  $x_{Rb}^0 = 0,6$ ;  $x_{Na}^0 = 0,2$  oldatösszetételből, és bontsuk fel ezt a terner összetételt pseudobiner kiindulási összetételekre:

$$\frac{Cs}{Rb} \overline{x}_{Cs}^0 = \frac{0,2}{0,2 + 0,6} = 0,25$$

$$\frac{Cs}{Na} x_{Cs}^0 = \frac{0,2}{0,2 + 0,2} = 0,50$$

$$\frac{Rb}{Na} x_{Rb}^0 = \frac{0,6}{0,6 + 0,2} = 0,75$$



1. ábra

Kvaterner egyensúlyi oldatösszetétel meghatározása grafikus szerkesztéssel

Olvassuk le az 1. ábrán a háromszög oldalai mentén felvett diagramokon a fenti  $\overline{x}^0$  összetételekhez tartozó pseudobiner egyensúlyi oldatösszetételeket; ezek rendre

$$\frac{Cs}{Rb} \overline{x}^{\infty} = 0,208$$

$$\frac{Cs}{Na} \overline{x}^{\infty} = 0,225$$

$$\frac{Rb}{Na} \overline{x}^{\infty} = 0,505$$



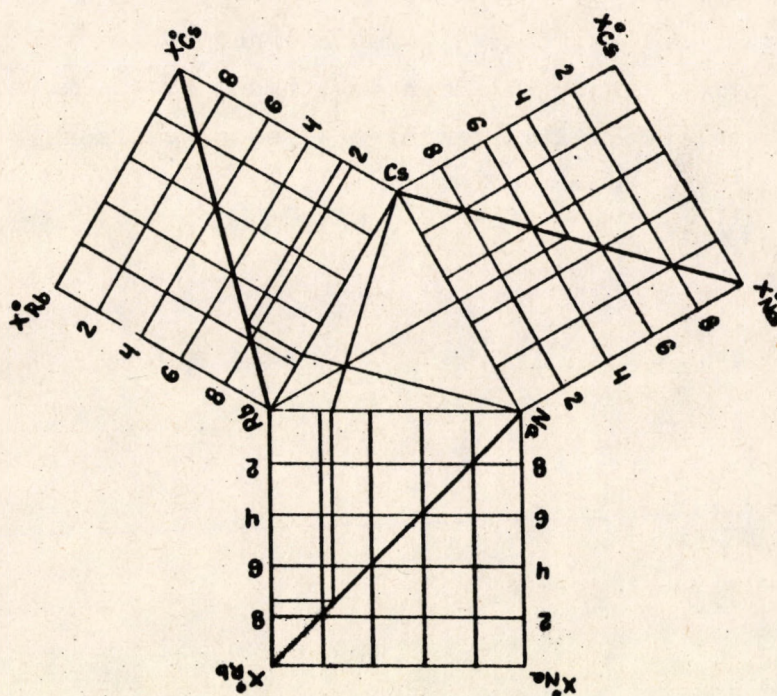
A háromszög oldalain felvett fenti pseudobiner összetételeket jellemző pontokat kössük össze a megfelelő "tisztá" harmadik komponenst jellemző szemközti csucsokkal. A három egyenes egy pontban metszi egymást. E pontnak a háromszög-diagramon leolvasható

$$x_{Cs}^{\#} = 0,125$$

$$x_{Rb}^{\#} = 0,445$$

$$x_{Na}^{\#} = 0,430$$

koordinátái megadják a kiindulási oldat-összetételhez tartozó oldatfázis pszeudoterner egyensúlyi váltórtjeit.



2. ábra

Kvaterner egyensúlyi gyantaösszetétel meghatározása grafikus szerkesztéssel

A 2. ábrán hasonló szerkesztéssel a megfelelő egyensúlyi gyantafázis összetételeket olvashatjuk le:

$$y_{Cs}^{\#} = 0,201$$

$$y_{Rb}^{\#} = 0,601$$

$$y_{Na}^{\#} = 0,198$$



Mínt hogy a szerkesztési példában szereplő  $x^0$  értékek a kísérleteknél választott kiindulási összetételek között is szerepeltek, a szerkesztéssel kapott  $x^*$  és  $y^*$  értékeket az előző közlemény [1] 5. ill. 6. ábráján feltüntetve természetesen az  $x_{Cs}^0 = 0,2$ ;  $x_{Rb}^0 = 0,6$ ;  $x_{Na}^0 = 0,2$  paraméterekhez tartozó egyenesek metszéspontjait kapjuk meg.

A mérések útján kísérletileg kapott, és a grafikus szerkesztéssel meghatározott összetételeket az I. és II. táblázatban hasonlítottuk össze.

A táblázatokból megállapítható, hogy a kísérleti uton és a grafikus szerkesztéssel meghatározott értékek igen jól egyeznek, ami a kidolgozott módszer használhatóságát messzemenően igazolja.

A II. táblázat adatainak értékelésénél kitűnik, hogy noha az összefüggések lineárisak, a grafikus uton nyert  $y^*$  értékek mégsem ke-  
rek számok. Ennek oka az, hogy a pszeudoterner összetétel grafikus meghatározásánál nem a lineáris tendenciát, hanem az effektíve mért pszeu-  
dobiner összetételeket vettük tekintetbe, és a szerkesztést ezekből ki-  
indulva végeztük el.



## I. táblázat

Sorsz.	$x^0$			$x^{*}_{Cs}$		$x^{*}_{Rb}$		$x^{*}_{Na}$	
	Cs	Rb	Na	mért	gr.sz.	mért	gr.sz.	mért	gr.sz.
1	0.1	0.1	0.8	.033	.035	.037	.040	.930	.925
2	0.1	0.2	0.7	.033	.038	.084	.080	.883	.882
3	0.1	0.3	0.6	.041	.039	.144	.133	.815	.828
4	0.1	0.4	0.5	.041	.045	.209	.195	.750	.760
5	0.1	0.5	0.4	.054	.046	.301	.276	.645	.678
6	0.1	0.6	0.3	.051	.052	.375	.377	.574	.571
7	0.1	0.7	0.2	.064	.060	.509	.511	.426	.429
8	0.1	0.8	0.1	.059	.070	.705	.694	.236	.246
9	0.2	0.1	0.7	.076	.073	.045	.038	.879	.884
10	0.2	0.2	0.6	.075	.080	.089	.086	.836	.834
11	0.2	0.3	0.5	.103	.087	.155	.150	.742	.763
12	0.2	0.4	0.4	.091	.097	.216	.219	.693	.684
13	0.2	0.5	0.3	.116	.102	.305	.322	.579	.576
14	0.2	0.6	0.2	.123	.125	.449	.445	.428	.430
15	0.2	0.7	0.1	.134	.140	.637	.619	.229	.241
16	0.3	0.1	0.6	.123	.123	.044	.042	.832	.835
17	0.3	0.2	0.5	.126	.133	.087	.100	.786	.767
18	0.3	0.3	0.4	.151	.142	.179	.170	.670	.688
19	0.3	0.4	0.3	.155	.161	.267	.259	.578	.580
20	0.3	0.5	0.2	.178	.179	.400	.379	.421	.442
21	0.3	0.6	0.1	.215	.203	.549	.542	.236	.255
22	0.4	0.1	0.5	.176	.180	.048	.050	.775	.770
23	0.4	0.2	0.4	.198	.193	.113	.120	.689	.687
24	0.4	0.3	0.3	.227	.219	.210	.195	.563	.586
25	0.4	0.4	0.2	.263	.248	.313	.303	.423	.449
26	0.4	0.5	0.1	.293	.284	.459	.456	.248	.260
27	0.5	0.1	0.4	.248	.246	.056	.054	.696	.700
28	0.5	0.2	0.3	.287	.278	.125	.134	.588	.588
29	0.5	0.3	0.2	.324	.312	.246	.249	.431	.439
30	0.5	0.4	0.1	.366	.363	.363	.369	.270	.268
31	0.6	0.1	0.3	.316	.333	.061	.075	.623	.592
32	0.6	0.2	0.2	.399	.379	.129	.154	.472	.467
33	0.6	0.3	0.1	.453	.448	.280	.281	.267	.271
34	0.7	0.1	0.2	0.455	.449	.074	.078	.470	.473
35	0.7	0.2	0.1	.539	.531	.179	.189	.281	.280
36	0.8	0.1	0.1	.611	.618	.096	.096	.293	.286



II. táblázat

Sorszám	$x^0$			$y_{Cs}^*$		$y_{Rb}^*$		$y_{Na}^*$	
	Cs	Rb	Na	mért	gr.sz.	mért	gr.sz.	mért	gr.sz.
1	0.1	0.1	0.8	.102	.102	.102	.100	.796	.798
2	0.1	0.2	0.7	.102	.101	.203	.200	.695	.699
3	0.1	0.3	0.6	.102	.100	.304	.300	.595	.600
4	0.1	0.4	0.5	.101	.100	.405	.401	.494	.499
5	0.1	0.5	0.4	.101	.100	.504	.501	.395	.399
6	0.1	0.6	0.3	.101	.100	.604	.601	.295	.299
7	0.1	0.7	0.2	.101	.100	.703	.700	.196	.200
8	0.1	0.8	0.1	.101	.101	.801	.800	.093	.099
9	0.2	0.1	0.7	.204	.203	.102	.100	.695	.697
10	0.2	0.2	0.6	.203	.202	.203	.200	.594	.598
11	0.2	0.3	0.5	.202	.202	.303	.300	.494	.498
12	0.2	0.4	0.4	.202	.201	.404	.400	.393	.399
13	0.2	0.5	0.3	.202	.200	.504	.500	.294	.300
14	0.2	0.6	0.2	.201	.201	.602	.601	.196	.193
15	0.2	0.7	0.1	.201	.201	.701	.699	.098	.100
16	0.3	0.1	0.6	.304	.305	.101	.100	.594	.595
17	0.3	0.2	0.5	.304	.303	.203	.200	.493	.497
18	0.3	0.3	0.4	.303	.304	.302	.300	.395	.396
19	0.3	0.4	0.3	.303	.304	.403	.398	.294	.298
20	0.3	0.5	0.2	.302	.303	.502	.498	.196	.199
21	0.3	0.6	0.1	.301	.304	.601	.600	.098	.096
22	0.4	0.1	0.5	.405	.404	.101	.099	.494	.497
23	0.4	0.2	0.4	.404	.403	.202	.199	.394	.398
24	0.4	0.3	0.3	.403	.404	.302	.298	.295	.298
25	0.4	0.4	0.2	.402	.405	.401	.396	.196	.199
26	0.4	0.5	0.1	.401	.403	.500	.494	.098	.103
27	0.5	0.1	0.4	.505	.504	.101	.099	.394	.397
28	0.5	0.2	0.3	.504	.504	.201	.199	2.95	.297
29	0.5	0.3	0.2	.503	.505	.301	.297	.196	.198
30	0.5	0.4	0.1	.502	.507	.400	.394	.098	.099
31	0.6	0.1	0.3	.605	.604	.101	.098	.294	.298
32	0.6	0.2	0.2	.604	.606	.201	.199	.195	.195
33	0.6	0.3	0.1	.602	.607	.300	.294	.098	.099
34	0.7	0.1	0.2	.704	.705	.100	.098	.196	.197
35	0.7	0.2	0.1	.702	.708	.200	.198	.098	.094
36	0.8	0.1	0.1	.802	.804	.100	.097	.098	.099



### Summary

#### GRAPHICAL COSTRUCTION OF PARAMETERS CONCERNING THE QUATERNARY /PSEUDOTERNARY/ EQUILIBRIA WITH THE AID OF PSEUDOBINARY DATA

Dealing the quaternary system Cs-Rb-Na-H as a pseudoternary one consisting of Cs-Rb-Na a graphical method has been elaborated for the determination of the quaternary equilibrium starting from the pseudobinary /ternary/ data.

### Irodalom

1. Jász Á. és Lengyel T.: MTA KKKI Közleményei 6, /1961/.
2. Dranoff J. és Lapidus L.: Ind. Eng. Chem. 49, 1297 /1957/.
3. Jangg G.: Österr. Chemiker-Ztg., 59, 331 /1958/.







